

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní



DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2011

Věra Macíková

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Katedra textilní chemie

Studijní program: M3106 – Textilní inženýrství

Studijní obor: 3106T 002 – Chemická technologie textilní

Využití textilií v monitorování životního prostředí metodou LIBS

The use of textiles in environmental monitoring by LIBS method

Diplomová práce

KTC – 628

Autor:

Věra Macíková

Vedoucí práce:

Ing. Mária Průšová

Konzultant:

Doc. Ing. Jakub Wiener, PhD.

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 76

Počet obrázků: 49

Počet grafů: 11

Počet tabulek: 2

Počet příloh: 0

V Liberci, 2011

Originál zadání dp

P r o h l á š e n í

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, 13. 5. 2011

.....

Podpis

Poděkování

Mou milou povinností je touto cestou poděkovat osobám, které mi byly nápomocny při tvorbě této práce a také těm, které mě podporovaly v průběhu celého mého studia.

Děkuji tímto vedoucí mé diplomové práce Ing. Márii Průšové za cenné rady, připomínky a za přístup, se kterým vedla mou diplomovou práci.

Rovněž bych ráda poděkovala konzultantovi doc. Ing. Jakubovi Wienerovi, PhD. za odborné rady a přístup při vypracovávání diplomové práce.

V neposlední řadě bych chtěla věnovat poděkování svým nejbližším, přátelům, rodině a příteli za jejich důvěru a psychickou podporu po celou dobu mého studia a především při psaní této diplomové práce.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je navržení a ověření metodiky stěru prachu z definovaných povrchů a následná prvková analýza stěrů polutantů, pro monitorování životního prostředí, za pomoci technologie LIBS.

V první teoretické části je popsán spektrometr LEA S-500, který využívá technologii LIBS. Nečistoty vyskytující se v životním prostředí, jejich důsledky na zdraví člověka a materiály použité k jejich efektivnímu stěru.

Druhá část práce se věnuje výběru vhodných materiálů pro zachycování maxima polutantů z plochy, navržení metodiky stěru prachu a vyhodnocování provedených stěrů. V další části je vypracovaná metodika aplikována v reálných podmínkách.

V závěrečné části této práce je shrnutí a vyhodnocení práce.

Klíčová slova

LIBS (spektroskopie laserem buzeného plazmatu), polutanty, těžké kovy, chrom, titan

Abstract

The aim of this thesis is to design and verify methodics of wiping of dust from defined surfaces and subsequent elemental analysis of skimming's of pollutants, for environmental monitoring, using LIBS technology.

The first part describes the spectrometer-LEA S 500 that uses LIBS technology, impurities present in the environment, their implications for human health and materials used for their effective wiping.

The second part deals with the selection of materials suitable for maximal capture of pollutants from the area, proposes the wiping methodics and evaluates dust skimming's performed. In the next part is designed methodology applied in the real world.

In the final section is a summary and evaluation of this work.

Keywords

LIBS (**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy), pollutants, heavy metals, chrome, titanium

Obsah

1	<i>Použité zkratky a symboly.....</i>	13
2	<i>Úvod.....</i>	14
3	<i>Spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu (LIBS).....</i>	15
3.1.	Charakteristika metody LIBS.....	15
3.2.	Historický vývoj metody LIBS	15
3.3.	Aplikace metody LIBS.....	16
3.4.	Výhody a nevýhody analýzy LIBS	17
3.4.1.	Výhody	17
3.4.2.	Nevýhody	17
3.5.	Spektrometr LEA-S500.....	18
3.5.1.	Základní části spektrometru LEA-S500	19
3.6.	Laser.....	19
3.6.1.	Dělení laserů podle aktivního prostředí.....	21
3.7.	Optický systém.....	24
3.8.	Spektrograf.....	25
3.8.1.	Popis spektrálního toku	25
3.9.	CCD systém – lineární detekční systém.....	27
3.10.	Hardware – software systém (HSS)	28
3.10.1.	Software nabízí	28
3.11.	Pracovní komora spektrometru	29
3.12.	Základní princip metody LIBS.....	30
3.12.1.	Technika LIBS, tvorba plazmatu.....	30
4	<i>Prach a jeho účinky na lidský organizmus.....</i>	32
4.1.	Těžké kovy v atmosféře	32
4.1.1.	Chrom	33
4.1.2.	Titan.....	34
5	<i>Textilní vlákna.....</i>	35
5.1.	Celulóza.....	35
5.1.1.	Bavlna – CO (Cotton).....	36
5.2.	Mikrovlákna	37
5.2.1.	Polyester – PES	37

5.3.	Nanovlákná	38
6	<i>Experimentální část</i>	39
6.1.	Použité materiály pro stěry modelových polutantů.....	39
6.2.	Použité chemikálie jako modelové polutanty	40
6.3.	Pomůcky použité při experimentech stěru modelového prachu	40
6.4.	Hledání vhodné metody stěru modelových polutantů.....	41
6.5.	Postup tvorby plošného stěru	41
6.5.1.	Suchý stěr	41
6.5.2.	Mokrý stěr	42
6.6.	Postup tvorby stěrů hranou.....	43
6.6.1.	Příprava vzorků pro suchý stěr hranou	43
6.6.2.	Suchý stěr hranou	43
6.6.3.	Mokrý stěr hranou	44
6.7.	Vyhodnocování provedených stěrů hranou.....	45
6.7.1.	Suché stěry hranou	45
6.7.2.	Mokré stěry hranou.....	46
6.8.	Vzorky určené jako vhodné pro analýzu metodou LIBS	46
6.9.	Materiály nevhodné pro tvorbu stěru	49
6.10.	Měření na přístroji LEA-S500	51
6.10.1.	Dosažené výsledky analýzy intenzity chromu.....	53
6.11.	Postup tvorby stěru prachu z reálného prostředí (analýza intenzity titanu)	56
6.11.1.	Potřebné pomůcky	56
6.11.2.	Příprava vzorků pro stírání	56
6.11.3.	Tvorba stěru.....	56
6.11.4.	Stěr provedený v poloprovodní laboratoři pracující s TiO ₂	57
6.11.5.	Analýza stěrů prachu metodou LIBS na přístroji LEA-S500.....	58
6.11.6.	Dosažené výsledky intenzity Ti na stěrech prachu v reálném prostředí ...	59
6.11.7.	Kalibrace koncentrace Ti.....	64
6.11.8.	Vyhodnocení analýzy intenzity titanu ve stěrech prachu	65
6.12.	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	66
6.12.1.	Princip SEM	66
6.12.2.	Použité zařízení pro SEM.....	66
6.12.3.	Měření pomocí SEM	66

	6.12.4. Vyhodnocení SEM	72
7	<i>Závěr</i>	73
8	<i>Seznam použité literatury</i>	74

Seznam obrázků

Obr. č. 1:	<i>Laserový optický emisní spektrometr LEA-S500</i>	18
Obr. č. 2:	<i>Konstrukce Nd:YAG laseru, [13].....</i>	21
Obr. č. 3:	<i>Schéma zapojení LIBS, [1]</i>	23
Obr. č. 4:	<i>Schéma spektrálního toku, [8]</i>	26
Obr. č. 5:	<i>Pracovní komora spektrometru</i>	29
Obr. č. 6:	<i>Cyklus vzniku ablace na povrchu materiálu způsobené energií laseru, [1].</i>	30
Obr. č. 7:	<i>Makromolekula celulózy</i>	35
Obr. č. 8:	<i>Celulóza</i>	36
Obr. č. 9:	<i>Prasklá tobolka bavlníku</i>	36
Obr. č. 10:	<i>Struktura polyesteru.....</i>	37
Obr. č. 11:	<i>Strukturní vzorec barviva Ostalanová oranž RLN.....</i>	40
Obr. č. 12:	<i>Váleček na plošný stěr</i>	41
Obr. č. 13:	<i>Ukázka suchého stěru</i>	41
Obr. č. 14:	<i>Ukázka mokrého plošného stěru</i>	42
Obr. č. 15:	<i>Vozíček sloužící na stěry hranou</i>	44
Obr. č. 16:	<i>Ukázka odpadávajícího barviva ze suchého stěru hranou</i>	45
Obr. č. 17:	<i>IKAR – suchý a mokrý stěr</i>	47
Obr. č. 18:	<i>FLAMER – suchý a mokrý stěr</i>	47
Obr. č. 19:	<i>FLORETA – suchý a mokrý stěr</i>	47
Obr. č. 20:	<i>PA-nanotextilie – suchý a mokrý stěr</i>	48
Obr. č. 21:	<i>PES-mikrovlákno – suchý a mokrý stěr</i>	48
Obr. č. 22:	<i>PLÁTNO – suchý a mokrý stěr</i>	48
Obr. č. 23:	<i>GÁZA – suchý a mokrý stěr</i>	50
Obr. č. 24:	<i>ELMÍRA – flanel – suchý a mokrý stěr</i>	50
Obr. č. 25:	<i>PAPÍROVÝ KAPESNÍK – suchý a mokrý stěr</i>	50
Obr. č. 26:	<i>Nastavení podmínek pro analýzu intenzity Cr na textiliích</i>	51
Obr. č. 27:	<i>Pracovní komora spektrometru s vloženým vzorkem.....</i>	52
Obr. č. 28:	<i>Způsob měření stěru hranou s vyznačenou jednou sérií měření.....</i>	53
Obr. č. 29:	<i>Nastavení Hardware pro analýzu intenzity Ti</i>	58
Obr. č. 30:	<i>Suchý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 500 x)</i>	67
Obr. č. 31:	<i>Suchý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 2000 x)</i>	67

<i>Obr. č. 32:</i>	<i>Mokrý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 500 x)</i>	<i>67</i>
<i>Obr. č. 33:</i>	<i>Mokrý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 2000 x)</i>	<i>67</i>
<i>Obr. č. 34:</i>	<i>Suchý stěr prachu – papírový kapesník – sklad chemikálií (zvětšení 500 x)</i>	<i>68</i>
<i>Obr. č. 35:</i>	<i>Suchý stěr prachu – papírový kapesník – sklad chemikálií (zvětšení 2000 x)</i>	<i>68</i>
<i>Obr. č. 36:</i>	<i>Suchý stěr prachu – papírový kapesník – poloprovozovna pracující s TiO₂ (zvětšení 500 x)</i>	<i>68</i>
<i>Obr. č. 37:</i>	<i>Suchý stěr prachu – papírový kapesník – poloprovozovna pracující s TiO₂ (zvětšení 2000 x)</i>	<i>68</i>
<i>Obr. č. 38:</i>	<i>Suchý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 500 x)</i>	<i>69</i>
<i>Obr. č. 39:</i>	<i>Suchý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 2000 x)</i>	<i>69</i>
<i>Obr. č. 40:</i>	<i>Mokrý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 500 x)</i>	<i>69</i>
<i>Obr. č. 41:</i>	<i>Mokrý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 2000 x)</i>	<i>69</i>
<i>Obr. č. 42:</i>	<i>Mokrý stěr prachu – bavlněné plátno – sklad chemikálií (zvětšení 200 x)</i>	<i>70</i>
<i>Obr. č. 43:</i>	<i>Mokrý stěr prachu – bavlněné plátno – sklad chemikálií (zvětšení 2000 x)</i>	<i>70</i>
<i>Obr. č. 44:</i>	<i>Suchý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 500 x)</i>	<i>71</i>
<i>Obr. č. 45:</i>	<i>Suchý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 2000 x)</i>	<i>71</i>
<i>Obr. č. 46:</i>	<i>Mokrý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 500 x)</i>	<i>71</i>
<i>Obr. č. 47:</i>	<i>Mokrý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 2000 x)</i>	<i>71</i>
<i>Obr. č. 48:</i>	<i>PES-mikrovlákno v místě působení laseru po analýze metodou LIBS (zvětšení 500 x)</i>	<i>72</i>
<i>Obr. č. 49:</i>	<i>PES-mikrovlákno v místě působení laseru po analýze metodou LIBS (zvětšení 200 x)</i>	<i>72</i>

Seznam grafů

<i>Graf č. 1: Závislost intenzity Cr na poloze odpalů – bavlněné PLÁTNO.....</i>	<i>54</i>
<i>Graf č. 2: Průměr závislosti intenzity Cr na poloze odpalů – PLÁTNO</i>	<i>54</i>
<i>Graf č. 3: Průměr závislosti intenzity Cr na poloze odpalů – PES-mikrovlákno</i>	<i>55</i>
<i>Graf č. 4: Vliv použitého materiálu na intenzitu Cr</i>	<i>55</i>
<i>Graf č. 5: Vliv prostředí na intenzitu Ti – prostory KTC – papírový kapesník</i>	<i>59</i>
<i>Graf č. 6: Vliv prostředí na intenzitu Ti – prostory KTC, domácnost a knihkupectví – bavlněné plátno</i>	<i>60</i>
<i>Graf č. 7: Vliv použitého materiálu na intenzitu titanu</i>	<i>61</i>
<i>Graf č. 8: Porovnání intenzit Ti na různých místech poloprovozu pracující s TiO₂</i>	<i>62</i>
<i>Graf č. 9: Porovnání intenzity Ti na KTC a v poloprovozu – papírový kapesník</i>	<i>63</i>
<i>Graf č. 10: Kalibrační graf intenzity titanu – průměr intenzity odpalů</i>	<i>64</i>
<i>Graf č. 11: Kalibrační graf intenzity titanu.....</i>	<i>65</i>

1 Použité zkratky a symboly

LIBS	Spektroskopie Laserem Buzeného Plazmatu (L aser I nduced B reakdown Spectroscopy)
AES	Atomová Emisní Spektroskopie (A tomic E mission Spectroscopy)
LEA-S500	Laserový Elementární Analyzátor
CCD	detekční systém (Charge-Coupled D evice)
HSS	Hardware – software systém
Nd:YAG	pulzový laser
CO ₂	oxid uhličitý
UV	ultrafialová oblast spektra
IR	infračervená oblast spektra
λ	vlnová délka [nm]
LED 25	světelný zdroj
K	Kelvin, jednotka teploty
KTC	katedra textilní chemie
PA	polyamid
PES	polyester
Cr	chrom
Ti	titan
S/N	poměr signálu k šumu (signal to noise ratio)
REM	rastrovací elektronová mikroskopie

2 Úvod

Neustále se zhoršující stav životního prostředí nás nutí k rozvoji nových a účinnějších technologií a metod, které by byly schopné co možná nejjednodušším způsobem odhalit možný výskyt a množství zdraví škodlivých látek na různých místech naší planety. Jako jedna z technologií se nabízí spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS).

Princip této metody spočívá v analýze obsahu prvků zkoumaného vzorku (v našem případě stanovení obsahu těžkých kovů na vytvořených stěrech polutantů). Výhodou této metody je jak rychlost provedené analýzy, tak minimální příprava vzorků pro analýzu a s tím související velmi malá pravděpodobnost kontaminace nežádoucími prvky obsaženými ve zkoumaných vzorcích.

Podstatou popisované metody je interakce laserového pulzu se zkoumaným vzorkem a následný vznik mikrop plazmatu. Při velmi vysoké teplotě prvky emitují záření různých vlnových délek a podle vzniklých spekter lze nalézt spektrální čáry hledaných prvků.

Důležitou roli ve správném stanovení prvků zde hraje intenzita a rozlišení vzniklých spekter. Závisí tedy na nastavení důležitých parametrů, jako je vlnová délka, energie laseru a maximální zaostření laserového záření na zkoumaný vzorek.

Hlavním cílem této práce je nalezení nejvhodnější metody a materiálu pro stěr prachových částic (polutantů), znečišťujících naše životní prostředí. Vhodnost této metody a stíracího materiálu se posuzuje zejména vůči použité metodě LIBS a jejím omezením (rozptyl a množství polutantů na stíracím materiálu).

3 Spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu (LIBS)

3.1. Charakteristika metody LIBS

Spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu LIBS, pochází z anglického „**L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy“. LIBS je jednou z metod atomové emisní spektroskopie (AES – Atomic Emission Spectroscopy), která využívá emise záření mikroplazmatu vzniklého po interakci zkoumaného povrchu vzorku s vysokou energií laserového záření. Jejím účelem je určit prvkové složení vzorku (pevná látka, kapalina nebo plyn), [1] [2] [3].

3.2. Historický vývoj metody LIBS

- *V roce 1958* Charles Townes a Arthur Schawlow vynalezli laser, který pracoval ve viditelné oblasti spektra.
- *V roce 1960* Theodore H. Maiman postavil a uvedl do provozu první rubínový pulzní laser.
- *V roce 1962* Brech a Cross objevili odpařování plazmatu z materiálu pomocí rubínového laseru.
- *V roce 1964* Runge, testování první spektrální analýzy LIBS.
- *V roce 1965* Zel'dovich a Raizer vytvořili první model laserem buzeného plazmatu v plynu.
- *V roce 1969* Piepmeier a Malmstadt zkonstruovali techniku dvoupulzního buzení laseru.
- *Začátkem 70. let* Jarrell-Ash a Carl Zeiss vytvořili první komerční přístroje, které používají energii laserového záření k ablaci (odprašování) vzorku.
- *V roce 1985* Cremers zlepšil techniku dvoupulzního laseru.
- *21. století* výzkum a vývoj společnosti vede k dalšímu rozvoji komerčních přístrojů, nových aplikací a teoretických modelů umožňujících pohled do základů LIBS, [4].

3.3. Aplikace metody LIBS

LIBS je užitečná metoda pro stanovení elementárního složení látek různého skupenství (pevných, kapalných i plyných). Používá se pro kvalitativní a kvantitativní stanovení jednotlivých prvků ve vzorku.

- *Zkoumání slitin a hutních vzorků*
 - největší zájem o analýzu oceli pro její největší rozšíření
 - analýza mosazi, zlata a slitin hliníku
- *Aplikace v oblasti životního prostředí*
 - kontaminace hornin ropou
 - stanovení toxických látek ve vodě, v půdě, v ovzduší, v odpadních vodách
 - kontaminace pobřežních vzorků půdy, listů, kůry, atd.
 - zjišťování množství stroncia v mořských řasách
- *Analýza archeologických materiálů a uměleckých předmětů*
 - identifikace složení inkoustů a pigmentů na malovaných plochách
 - hrnčířská a keramická analýza
 - analýza šperků, keramiky, kovových artefaktů, starověkých bronzů, římských mincí
 - monitorování procesů čištění artefaktů
 - zkoumání ochranných nátěrů na historických a archeologických předmětech
- *Analýza ve vesmíru*
 - analýza půdy Marsu
- *Aplikace na farmaceutické výrobky*
 - rychlá analýza složení tablet
- *Lékařské a biologické aplikace*
 - stanovení stopových prvků v zubech
 - stanovení minerálních látek ve vlasech, lidské kůži
 - identifikace složení močových kamenů
 - koncentrace prvků v normálních a nádorových buňkách
- *Měření aerosolu pomocí LIBS*
- *Analýza tkanin*
 - obsah chromu ve vzorcích obarvené vlny
- *Vojenské a bezpečnostní aplikace*
 - odhalování možné teroristické hrozby

- *Forenzní analýza*
 - stopy střelného prachu na kůži, [4] [5].

3.4. Výhody a nevýhody analýzy LIBS

3.4.1. Výhody

- jednoduchost
- minimální nebo zcela žádná příprava vzorku
- nevyžaduje přímý kontakt se vzorkem – možnost analýzy toxických kovů a radioaktivních látek
- přímá analýza vzorku v jakémkoli skupenství – pevná látka, plyn, kapalina
- analýza i velmi tvrdých materiálů, které jsou těžko tavitelné nebo obtížně rozpustitelné (keramika, supravodiče)
- detekce celé řady prvků – téměř všechny prvky po excitaci při velmi vysoké teplotě emitují záření
- stanovení elementárního složení různých látek
- analýza probíhá v reálném čase = rychlost metody
- stačí velmi malé množství vzorku = minimální destrukce zkoumaného vzorku (od 0,1 μm až do 1 mg), metoda je považována za semidestruktivní = vznik ablačního kráteru na povrchu vzorku – mikroanalýza
- analýza lehkých prvků (hliník)
- možnost konstrukce přenosných zařízení
- možnost konstrukce zařízení pro analýzu na dálku – analýza materiálů i v těžko přístupných nebo životu nebezpečných místech
- nízká cena analýzy, vzhledem ke schopnosti zpracování velkého množství vzorků ve velmi krátkém čase

3.4.2. Nevýhody

- zvýšení nákladů a složitost systému
- obtížné získávání vhodných standardů (semi-kvantitativní)
- malá přesnost – typicky 5–10 %, v závislosti na homogenitě vzorku, matici a vlastnostech laseru
- možnost poškození oka laserovým paprskem, [1] [3] [4] [6] [7].

3.5. Spektrometr LEA-S500



Obr. č. 1: *Laserový optický emisní spektrometr LEA-S500*

Laserový elementární analyzátor LEA-S500 (viz Obr. č. 1) je plně automatický spektrometr umožňující analýzu složení různých látek a je navržený pro:

- Určení chemického složení kovů, slitin, skla, keramiky, plastů, lisovaných prášků, kombinovaných a kompozitních materiálů, minerálů a jiných látek a materiálů.
- Měření koncentrace prvků a jejich sloučenin (oxidů) v analyzovaném vzorku.

Analýzu povrchu vzorku v určeném bodu (oblasti), s využitím polohy a vizualizačních systémů, [8].

LIBS systém se obvykle skládá z laseru, optického systému, ablační komory, posuvné platformy, spektrometru a časově synchronizovaného detektoru. Vzorek je umístěn uvnitř ablační komory opatřené okénkem z taveného křemene a povrch vzorku je možné sledovat pomocí CCD kamery. Posuvná platforma bývá obvykle ovládána pomocí počítače a umožňuje posun vzorku ve směru os x, y a případně i z.

Posun vzorku během ablace umožňuje analýzu průměrného složení vzorku a při tomto měření jsou zahrnuty i případné nehomogenity materiálu. Naopak u hloubkového profilování je ablace prováděna do jednoho místa, [3] [17].

3.5.1. Základní části spektrometru LEA-S500

- *Laser* (zdroj laserového záření)
- *Optický systém* – zaostření laseru na vzorek a sběr světelného signálu
- *Spektrograf* – systém pro sběr, přenos a prostorový rozptyl světla
- *CCD* (Charge-Coupled Device) – detekční systém
- *Hardware – software systém* (HSS) – pro zpracování a archivaci získaných spekter a analýzu výsledků

Kromě těchto částí se spektrometr skládá z několika jednotek, které zajišťují snadnou a bezpečnou obsluhu analyzátoru. Jsou jimi například evakuační systém pro odstranění vzduchu z ablační komory, vizualizační systém pro vizualizaci povrchu vzorku a zařízení pro posun vzorku a tím zajištění vhodné pozice vzorku s ohledem na laser, [8].

3.6. Laser

Slovo laser pochází z angličtiny. Je složené z počátečních písmen anglického názvu: **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation, což lze přeložit jako „zesilování světla stimulovanou emisí záření“.

Definice říká, že laser je kvantový generátor a zesilovač koherentního (vnitřně uspořádaného, sfázovaného) optického záření, které vyniká extrémním stupněm monochromatickosti, tj. všechny fotony tohoto záření mají stejnou vlnovou délku (barvu), nízkou rozbíhavost (divergenci) svazku (všechny fotony laserového záření se pohybují stejným směrem) a vysokou hustotou přenášeného výkonu či energie. Právě koherence laserového světla umožňuje zaostřit laserový paprsek do velice malé oblasti

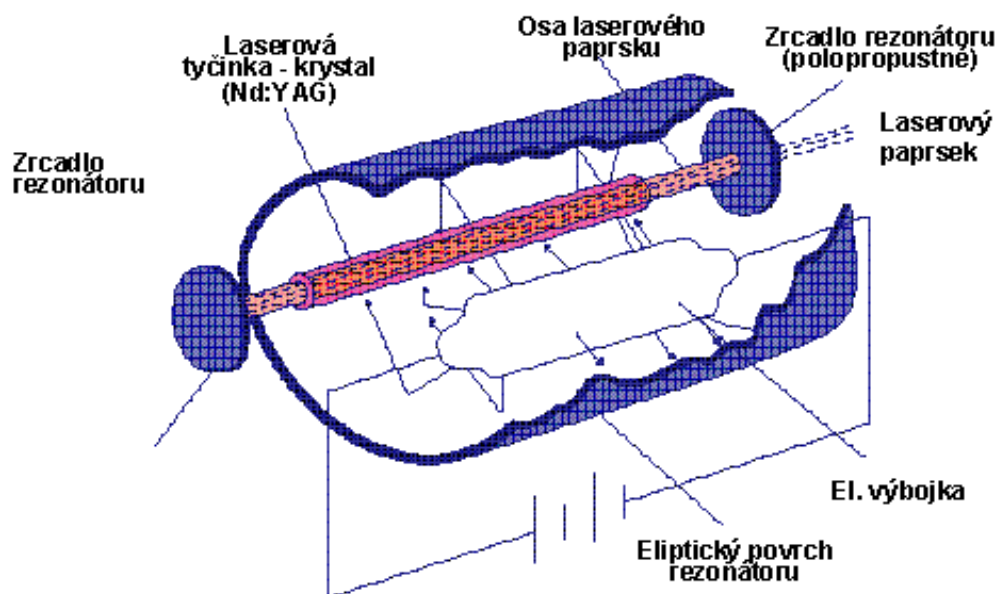
a dosáhnout velmi vysokého zhuštění světelné energie. Laserový paprsek o výkonu menším, než má běžná žárovka, dokáže propálit díru do kovové desky. Ze žádného jiného zdroje tak kvalitní světlo nelze získat, proto už krátce po svém objevu získal laser mezi světelnými zdroji zcela výjimečné postavení.

Světlo je vyzařováno atomy. Světlo z běžných zdrojů není monochromatické ani koherentní a tvoří vždy rozbíhavý svazek paprsků. Je to způsobeno tím, že zdroje světla jsou tvořeny obrovským množstvím navzájem nezávislých zářičů – atomů. Ty se po dodání energie (např. zahřátím) dostanou do vybuzeného stavu, z něhož se prakticky okamžitě a zcela náhodně vrací do základního stavu, přičemž – rovněž náhodně – vyzařují fotony. Právě tato chaotičnost fotonů znemožňuje soustředění obyčejného světla do úzkého svazku paprsků.

Laser se skládá ze tří základních částí (konstrukce viz Obr. č. 2): laserově aktivního prostředí, zdroje energie a rezonátoru.

Zdroj energie může představovat například výbojka. Je jím do aktivního média dodávána energie. Ta energeticky vybudí elektrony aktivního prostředí ze základní energetické hladiny do vyšší energetické hladiny, dojde k tzv. excitaci. Takto je vybudena většina elektronů a vznikne tzv. inverze populace. Při přestupu elektronů na nižší energetickou hladinu dojde k vyzáření (emisi) kvanta energie ve formě fotonů. Tyto fotony následně interagují s dalšími elektrony inverzní populace, a tím dochází k tzv. stimulované emisi fotonů se stejnou frekvencí a vlnovou délkou.

Laserové médium je uzavřeno mezi dvěma zrcadly, čímž je vytvořen rezonátor laseru. Laserové světlo reflektuje mezi protilehlými zrcadly, kde dochází k jeho zesilování. Část laserového paprsku prochází polopropustným zrcadlem rezonátoru, kde se využívá pro technické účely.



Obr. č. 2: *Konstrukce Nd:YAG laseru, [13]*

Přestože všechny lasery pracují na stejném základě (stimulované emisi), liší se výrazně svou konstrukcí i vlastnostmi. Do skupin je lze rozdělit podle následujících kritérií, např.:

- Skupenství aktivního prostředí: pevná látka, kapalina, plyn, polovodič.
- Vlnové délky: submilimetrové, infračervené, ultrafialové, rentgenovské a lasery pracující ve viditelné oblasti spektra.
- Excitace (buzení, „pumpování“, čerpání) aktivního prostředí: optickým zářením, elektrickým polem, chemickou reakcí, elektronovým svazkem atd.
- Počtu energetických hladin: dvou, tří a vícehladinové.
- Režimu práce: pulzní, kontinuální (spojitý).

Z těchto kritérií zůstává beze změny jen rozdělení podle skupenství aktivního prostředí. S neustálým vývojem se ostatní skupiny stále doplňují a mění, [9] [10] [11] [12] [13].

3.6.1. Dělení laserů podle aktivního prostředí

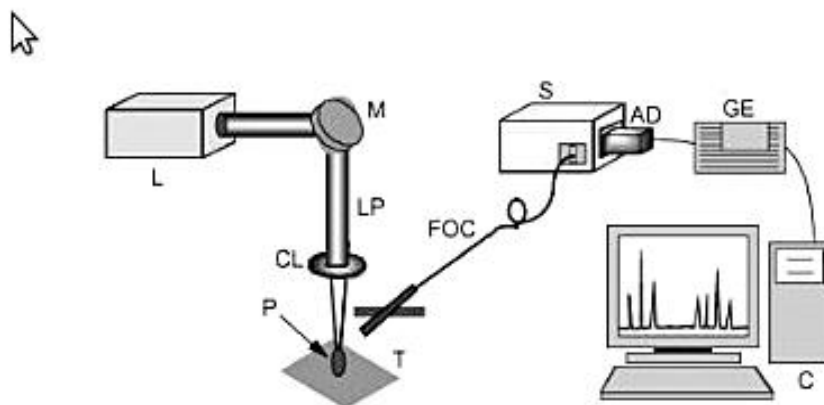
1) *Pevnolátkové lasery* – jejich aktivním prostředím je pevná látka.

Nejznámějším je rubínový laser, jehož aktivním prostředím je krystal syntetického rubínu.

Nejrozšířenějším představitelem této kategorie je laser neodýmový, označovaný jako Nd:YAG, podle zkratky z anglického názvu „yttrium aluminum garnet“. Jeho základem je krystal $Y_3Al_5O_{12}$ s příměsí iontů neodymu Nd^{3+} . Vyzařuje infračervené záření o vlnové délce 1064 nm.

- 2) *Kapalinové lasery* – aktivním prostředím těchto laserů jsou roztoky různých organických barviv.
- 3) *Polovodičové lasery* – tzv. laserové diody.
- 4) *Plynové lasery* – aktivní prostředí je zde tvořeno atomy, ionty nebo molekulami plynů.
 4. a) *Helium-neonový laser* patří k nejrozšířenějším plynovým laserům, červeně zářící.
 4. b) *CO₂ laser* – aktivním prostředím je CO₂, infračervený laser, který generuje stimulované záření o vlnové délce 10,6 μm nebo 9,6 μm.
 4. c) *Excimerové lasery* – výkonným zdrojem ultrafialového záření (193 – 351 nm). Aktivním prostředím jsou molekuly vzniklé spojením dvou atomů různých vzácných plynů (argon-krypton, krypton-fluor, apod.) působením svazku elektronů, [9] [14].

Spektrometr LEA-S500 pracuje s nejrozšířenějším typem pevnolátkového laseru, kterým je neodýmový laser. Jeho aktivním prostředím je zde monokrystal Yttrium Aluminium Granátu ($Y_3Al_5O_{12}$), dopovaný ionty neodymu (Nd^{3+}). Vlnová délka generovaného záření je 1064 nm, jedná se o infračervenou oblast spektra, což znamená, že samotný laserový paprsek není viditelný. Laser generuje průměrný výkon 1 W, [15].



Obr. č. 3: *Schéma zapojení LIBS, [1]*

L – zdroj záření laseru, M – zrcadlo, LP – laserový paprsek, CL – objektiv (zaostřovací čočka), P – plazma, T – zkoumaný vzorek, FOC – optická vlákna, S – spektrometr, AD – pole detektoru, GE – detekční systém, C – počítač.

Záření emitované z plazmy je sbíráno přes optickou soustavu (optická vlákna, systém čoček) do spektrometru, kde je analyzováno a pomocí počítače zobrazeno a zpracováno. Speciální software umožňuje plně automatizované zpracování informací, [16].

3.7. Optický systém

Optická soustava spektrometru slouží k zaostření laseru na vzorek a sběru světelného signálu.

Optický systém umožňuje zaostření dvou stejných paprsků. Využívá se při výrobě dvojitého laserového záření. Speciální optické buzení umožňuje souběžné buzení z dvou aktivních prvků pomocí jediné výbojky. Výbojka a základní dva aktivní prvky jsou umístěny v reflektoru vyrobeného z křemíkového skla s odrazným povrchem.

Reflektor umožňuje samostatné osvětlení aktivních prvků a rozdělení UV záření, které je produkováno výbojkou. Část z buzeného záření, která se dostala do absorpčního pásma Nd^{3+} iontů, zaznamenává až pozdější vybuzení, které vede k inverzi. Po dosažení prahového inverzního napětí, začíná laser vytvářet souvislé laserové pulsy, [8].

3.8. Spektrograf

Slouží pro sběr, přenos a prostorový rozptyl.

Spektrograf se používá pro sběr elektromagnetického záření vyzařovaného vybuzenými atomy plazmy a také pro prostorové rozptýlení světla na jeho monochromatické složky pro detekci vlnové délky rozdělené z jejich intenzity (zjištění atomových emisních spekter).

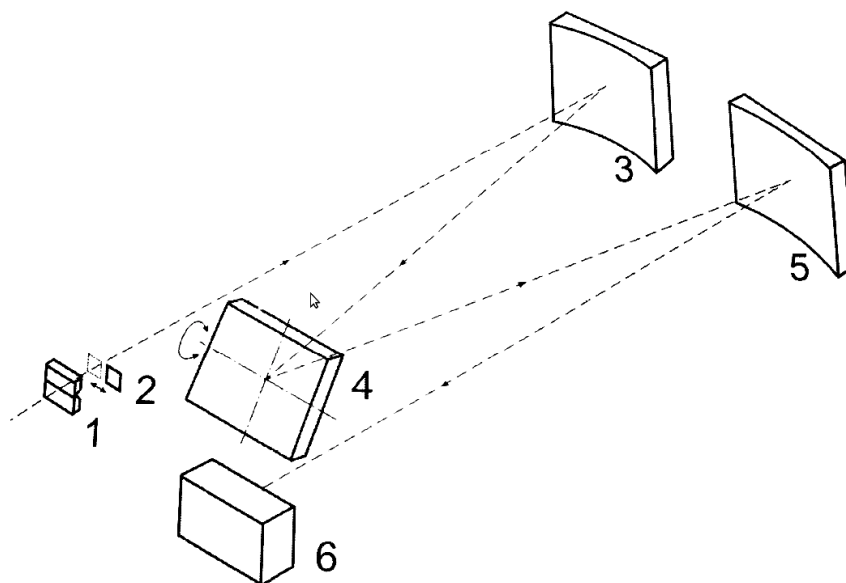
Spektrální rozsah spektrometrů bývá obvykle v rozmezí od 170 nm (vzdálená UV oblast) do 1100 nm (blízká IR oblast). Další důležitou vlastností spektrometru je jeho rozlišení. Spektrometr s vysokým rozlišením může od sebe oddělovat spektrální emisní čáry ležící blízko sebe, tím dochází ke snížení interferencí a roste selektivita. Tato vlastnost je důležitá u vzorků, které mají složitou matici a obsahují velký počet prvků, [3].

Nejdůležitějšími parametry spektrografu jsou výkon, spektrální odezva a rozlišení. Největším informačním parametrem je lineární disperzita, která charakterizuje lineární vzdálenost mezi paprsky dvou vlnových délek – $dl/d\lambda$ v jednotkách mm/nm. V případě potřeby lze tuto jednotku snadno přeměnit na dl/pixel, která je skutečnou přípustnou hodnotou pro přístroj používající CCD detektor. Lineární rozptyl na difrakční mřížce funkčně souvisí s hustotou drážek difrakční mřížky, a také s ohniskovou vzdáleností objektivu detekčního systému. S rostoucí hustotou drážek se lineární rozptyl zvyšuje. Rozsah vlnových délek spektra je od 170 nm do 1100 nm. Výhodou širokého spektra je vysoké rozlišení emisních čar, ležících blízko sebe. Toho lze využít při testování vzorků s obsahem velkého množství prvků.

3.8.1. Popis spektrálního toku

Schéma spektrálního toku je znázorněno na obrázku (viz Obr. č. 4).

Vstupní štěrbina 1 se nachází v ohnisku kulového zrcadla 3. Kombinace štěrbiny 1 a kulového zrcadla 3 umožňuje rovnoběžný dopad neuspořádaných paprsků světla na difrakční mřížku 4. Mřížka 4 je využívána pro rozptyl elektromagnetického záření na jeho monochromatické složky. Kulové zrcadlo 5 se používá k výrobě monochromatického obrazu vstupní štěrbiny 1 ve své ohniskové rovině, kde se nachází



Obr. č. 4: *Schéma spektrálního toku, [8]*

vstup okna detekčního systému 6. Tím je přerušovaný nebo nepřetržitý souhrn monochromatického obrazu štěrbinami, umístěnými v ohniskové rovině.

Šířka vstupní štěrby 1 ovlivňuje rozlišení a výkon analyzátoru. Optimální šířka štěrby se stanovuje vztahem:

$$a_n = \left(\frac{\lambda}{b_i} \right) \cdot F_1,$$

kde a_n je normální šířka štěrby, F_1 ohnisková délka v objektivu (500 mm), λ je vlnová délka, b_i lineární velikost clony stanovující velikost paprsku.

Klasická šířka štěrby je stanovena Rayleighovým koeficientem. Při používání analyzátoru je přístrojová přípustnost postupně úměrně zvyšována s rostoucí šířkou štěrby o 10 až 20 (15–35 μm). V některých případech lze šířku štěrby nastavit obsluhou přístroje, [8].

3.9. CCD systém – lineární detekční systém

CCD jsou pevnolátkové obrazové senzory umožňující detekci slabých signálů s velmi dobrým S/N poměrem a velkým dynamickým rozsahem, [17].

Spektra jsou detekovaná přes vysoko výkonnou CCD kameru, speciálně vyvinutou pro krátkodobé pulsy, [18].

CCD detektory umožňují měřit najednou více vlnových délek v široké oblasti spektra a tím spektrum zobrazit. CCD detektor převádí světelnou energii na elektrickou a jeho podstatou je vnitřní fotoelektrický jev. CCD je polovodičový čip složený z křemíku, jenž obsahuje jednotlivé čtvercové fotocitlivé jednotky, které pak tvoří jednotlivé body výsledného obrazu, [19].

3.10. Hardware – software systém (HSS)

Hardware – software systém slouží pro zpracování a archivaci získaných spekter a analýzu výsledků.

„Atilla 2“ Software pro LEA-S500 nabízí plně automatizovaný postup měření a rychlé načtení požadovaných analytických dat.

Klíčovými podmínkami „Atilla 2“ jsou „region“ a „program“. Pojem „region“ pochází z termínu „region spektra“ (oblast spektra). Jedná se o spektrální oblast pozorovaného pole detektoru ve stanovené pozici.

Software lze spustit ve dvou režimech:

- Uživatelský režim (rutinní analýza);
- Rozšířený režim (výzkum).

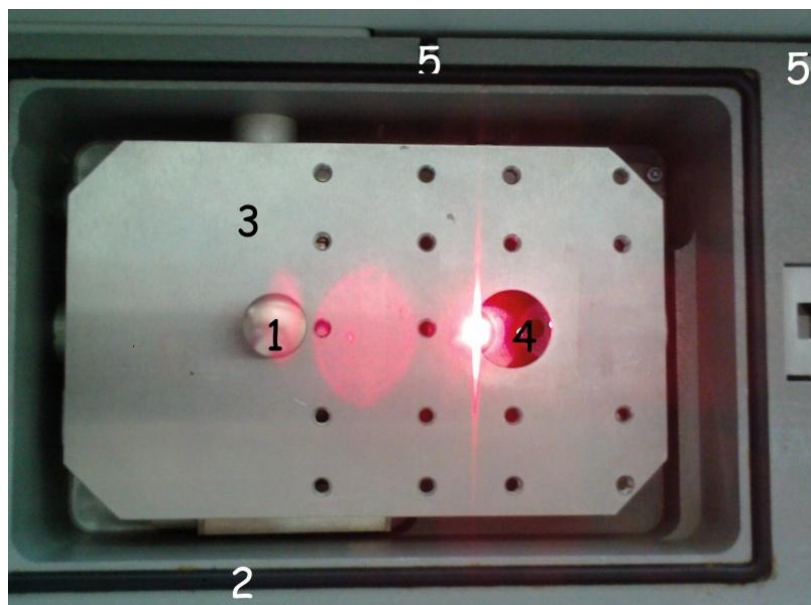
Software umožňuje analytikovi, technologovi nebo provozovateli získávat různé informace o zkoumaném materiálu. Dnešní pokrok ve vývoji softwaru zajišťuje využití vnitřních algoritmů a kontrolních funkcí v kombinaci s výpočty. Tento software může dobře upotřebit odborník-kriminalista, technolog v chemickém podniku anebo provozovatel v hutích.

3.10.1. Software nabízí

- Možnost zobrazení povrchu vzorku na monitoru v průběhu analýzy
- Automatické řízení analyzátoru
- Automatickou kalibraci vlnové délky
- Systém kontroly stability
- Globální recalibraci
- Databázi pro různé druhy materiálů
- Automatickou identifikaci druhu materiálu a prvkový základ
- Databázi řady vlnových délek
- Údaj o odchylce od stanoveného druhu materiálu
- Kontrolu nečistot
- Grafické znázornění analýzy signálů
- Archivaci a matematické zpracování výsledků analýzy

Spektrometr LEA-S500 obsahuje mimo všech výše uvedených konstrukčních částí, systém na odběr vzduchu z pracovní komory, [8] [18].

3.11. Pracovní komora spektrometru



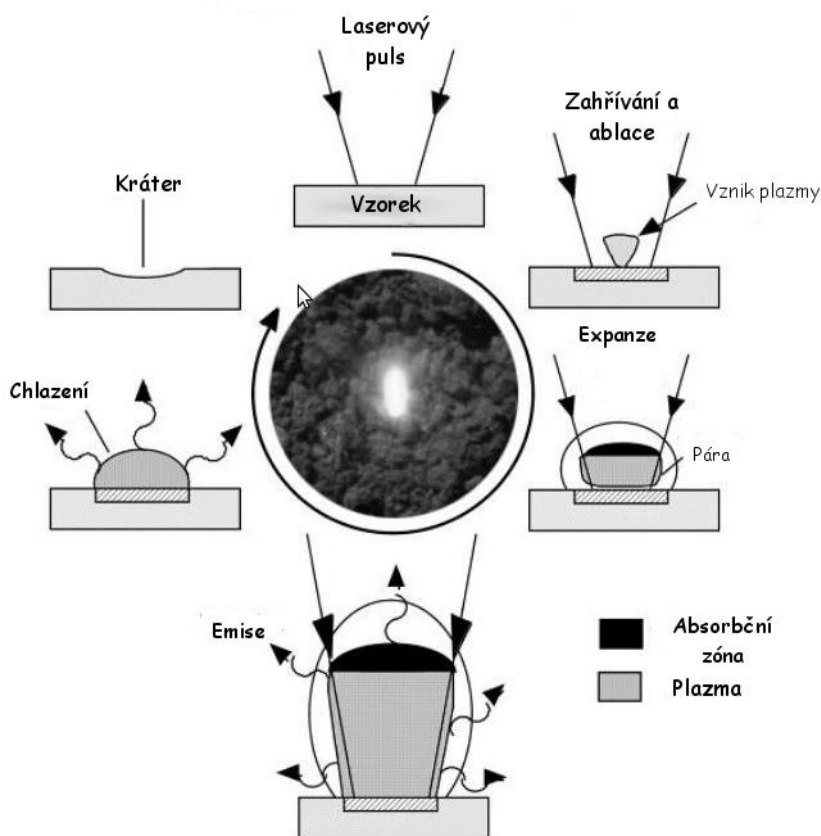
Obr. č. 5: *Pracovní komora spektrometru*

1 – šroub pro připojení konstrukce a zaostření paprsku na vzorek, 2 – těsnění, 3 – deska, 4 – místo pro vzorek (osvětlení vzorku pomocí LED 25), 5 – zámek pro kryt stínící paprsek.

Vzorek, který má být analyzován je vložen do pracovní komory přístroje 4, testovanou stranou směrem dolů. Pomocí šroubu 1 se zaostří obraz povrchu vzorku, který zabezpečuje kamerový systém.

3.12. Základní princip metody LIBS

Laserový paprsek je pomocí čočky zaostřen na velmi malý bod na povrchu zkoumaného vzorku. Díky tomu zde lze dosáhnout velmi vysokých hodnot hustoty zářivého výkonu. Vysoká hodnota hustoty zářivého výkonu vede k silnému ohřevu materiálu, typicky až 10 000 K. Vysoká intenzita záření laseru způsobí tzv. laserovou ablaci (povrchovou destrukci materiálu – viz Obr. č. 6). Velmi malý objem vzorku se odpaří, ionizuje a vznikne svítivé plazma o koncentraci iontů okolo 10^{15} až 10^{18} cm^{-1} , [16].



Obr. č. 6: *Cyklus vzniku ablace na povrchu materiálu způsobené energií laseru, [1]*

3.12.1. Technika LIBS, tvorba plazmatu

Vysokou intenzitou laserového pulzu a interakcí se vzorkem vzniká plazma. Laserový pulz trvá obvykle 5 až 20 ns. Emise plazmatu se shromažďuje pomocí optických vláken. Detekční systém toto záření rozkládá a následně detekuje. Typicky se emise shromažďují v určité vzdálenosti od vzorku, aby se redukovala chyba samoabsorpce a povrchové efekty. Vzniklé plazma rozruší u vzorku všechny chemické vazby.

Spektrum, které je pozorováno v prvních 100 ns po pulzu laseru, je intenzivní záření. Kolem 1 μ s po pulzu laseru se stávají viditelné spektrální čáry různých iontů. Spektra zobrazují, jak se spektrální čáry s časem vyvíjely. Přesné načasování, vzdálenost od středu plazmatu a vlnová délka jsou typické pro vývoj plazmatu a její změnu v řádech mikrosekund, [6].

V rámci krátkého časového okamžiku mikroplazma expanduje velkou rychlostí, ochlazuje se a dochází k emisi záření, které po odpaření vzorku nese informace o kvalitativním a kvantitativním složení vzorku. Mikroplazma také emituje kontinuální záření, které však neobsahuje žádné informace o prvkovém zastoupení, [3].

Záření emitované z plazmy je sbíráno přes optickou soustavu (optická vlákna, systém čoček) do spektrometru, kde je analyzováno a pomocí počítače zobrazeno a zpracováno, [16].

V získaném spektru je možné nalézt spektrální čáry daných prvků, [2].

4 Prach a jeho účinky na lidský organizmus

Prach je nepřítel zdraví všech živých organismů, ale také optiky, mechaniky a elektroniky našich přístrojů, ničitel fasád a oděvů. Jedná se o prach cest a prach chodníků, prach vyroben i kanceláří, našich domovů, polí i zahrad, je všudypřítomný, dráždivý a často toxický.

Prach může dráždit například kůži, dýchací cesty, sliznice a oční spojivky, ale látky v něm obsažené – zejména ve spojení s dalšími vlivy – mohou poškozovat vnitřní orgány nebo působit jako teratogen či karcinogen, může tedy vyvolat poškození plodu v matčině těle nebo rakovinové bujení, [20].

4.1. Těžké kovy v atmosféře

Vzduch obsahuje 78,08 % dusíku, 20,95 % kyslíku a minoritní složky jako argon, oxid uhličitý a vzácné plyny. Navíc obsahuje další polutanty – mezi ty patří hlavně prach, kouř, saze, výfukové a další plyny i pevné částice. Koncentrace těchto polutantů v atmosféře závisí na mnoha faktorech – hustotě osídlení a dopravy, množství populace, dále třeba na místě a typu průmyslu v dané lokalitě, [21].

Pojem těžké kovy je v oblasti ochrany prostředí používán pro skupinu kovů a metaloidů se specifickou hmotností prvku větší než 4 g/cm^3 . Patří sem (zejména dle Úmluvy o dálkovém přenosu látek znečišťujících ovzduší – Convention on Long Range Transboundary Air Pollution – CLRTAP) arzén, kadmium, **chrom**, měď, rtuť, nikl, olovo a zinek. Tyto prvky nebo jejich sloučeniny jsou již ve stopových koncentracích pro různé složky životního prostředí prokazatelně toxické. Nositelům těžkých kovů v atmosféře jsou částice atmosférického aerosolu, [22].

Prachové částice se vyskytují vlastně všude. Rozlišujeme však prach inertní, se kterým se lidský organizmus dovede vypořádat bez větších komplikací, a prach kontaminovaný. Tento prach již může být pro lidský organizmus nebezpečný, záleží ovšem na tom, co přesně obsahuje. Nejčastěji bývá prach zamořen těžkými kovy, které se v těle ukládají a je obtížné nebo leckdy nemožné se jich zbavit. Mohou se v organismu postupně hromadit a jejich nepříznivé účinky se mohou projevit až po čase, [20].

Z hlediska životního prostředí a jeho ochrany lze za nejvíce nebezpečné označit tyto chemické prvky: kadmium, rtuť, olovo, arzén a **chrom**. Jako rizikové se k nim podle Světové zdravotní organizace (WHO) ještě připojují mangan, nikl, radon a vanad. Radon je plyn, který se rozkládá, a jeho dceřiné produkty jsou nebezpečné radioaktivní izotopy tuhého skupenství, [23].

4.1.1. Chrom

Chemická značka chromu je **Cr**, (lat. *Chromium*). Byl objeven roku 1797 Louisem Nicolasem Vauquelinem. Je to světle bílý, lesklý, velmi tvrdý a zároveň křehký kov. Používá se v metalurgii při výrobě legovaných ocelí a dalších slitin, tenká vrstva chromu chrání povrch kovových předmětů před korozí a zvyšuje jejich tvrdost.

Chrom je nejtvrdším elementárním kovem a vyznačuje se mimořádně nízkou reaktivitou a vysokou chemickou odolností. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře.

Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Cr^{+3} a Cr^{+6} , sloučeniny Cr^{+2} jsou silnými redukčními činidly a za normálních podmínek jsou oxidovány vzdušným kyslíkem na trojmocné. Některé jeho sloučeniny mají oxidační číslo Cr^{+4} a právě čtyřmocný chrom je toxický.

Chrom patří mezi prvky s poměrně značným zastoupením na Zemi i ve vesmíru. V zemské kůře činí průměrný obsah chromu kolem 0,1–0,2 g/kg. V mořské vodě se jeho koncentrace pohybuje pouze na úrovni 0,05 µg/l. Předpokládá se, že ve vesmíru připadají na jeden atom chromu přibližně 3 miliony atomů vodíku.

Biologické účinky chromu jsou silně závislé na mocenství, ve kterém se do organismu dostává. Zatímco trojmocný chrom je pokládán za převážně prospěšný a je nezbytnou součástí každodenní stravy, pak naopak šestimocný chrom působí negativně a je pokládán za potenciální karcinogen, [24].

4.1.2. Titan

Titan, chemická značka **Ti**, (*lat. Titanium*). Titan byl objeven roku 1791 anglickým chemikem Williamem Gregorem v minerálu *ilmenitu* a poprvé pojmenován Martinem H. Klaprothem roku 1795. Izolován byl až v roce 1910 M. A. Hunterem, zahříváním chloridu titaničitého TiCl_4 s kovovým sodíkem v ocelové tlakové bombě.

Titan je šedý až stříbřitě bílý, lehký kov, poměrně hojně zastoupený v zemské kůře. Je poměrně tvrdý a mimořádně odolný proti korozi i ve slané vodě. Při teplotách pod 0,39 K se stává supravodičem I. typu. Jeho výrazně většímu technologickému uplatnění brání doposud vysoká cena výroby čistého kovu. Hlavní uplatnění nalézá jako složka různých slitin a protikorozních ochranných vrstev, ve formě chemických sloučenin slouží často jako složka barevných pigmentů.

Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství Ti^{III} a Ti^{IV} . Sloučeniny čtyřmocného titanu jsou neomezeně stálé, sloučeniny Ti^{III} jsou silnými redukčními činidly a působením vzdušného kyslíku rychle přecházejí na Ti^{IV} .

Titan je jedním z nejrozšířenějších kovů zemské kůry. Jeho obsah je odhadován na 5,7–6,3 g/kg. Nejstabilnější, a tedy nejrozšířenější sloučeninou titanu jsou jeho oxidy, zejména oxid titaničitý (TiO_2). V přírodě se vyskytuje ve třech modifikacích – jako anatas, rutil nebo brookit, [25].

V mořské vodě je díky své chemické stálosti přítomen pouze v koncentraci 0,001 mg/l. Ve vesmíru připadá na jeden atom titanu 1 milion atomů vodíku, [26].

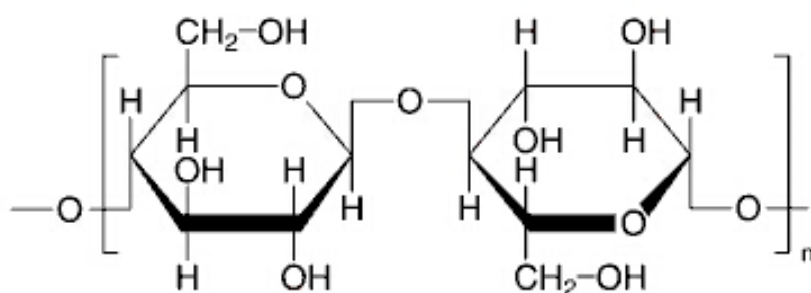
5 Textilní vlákna

5.1. Celulóza

Nejrozšířenější vysokomolekulární látka na zemi.

V přírodě se celulóza vyskytuje vždy s doprovodnými látkami:

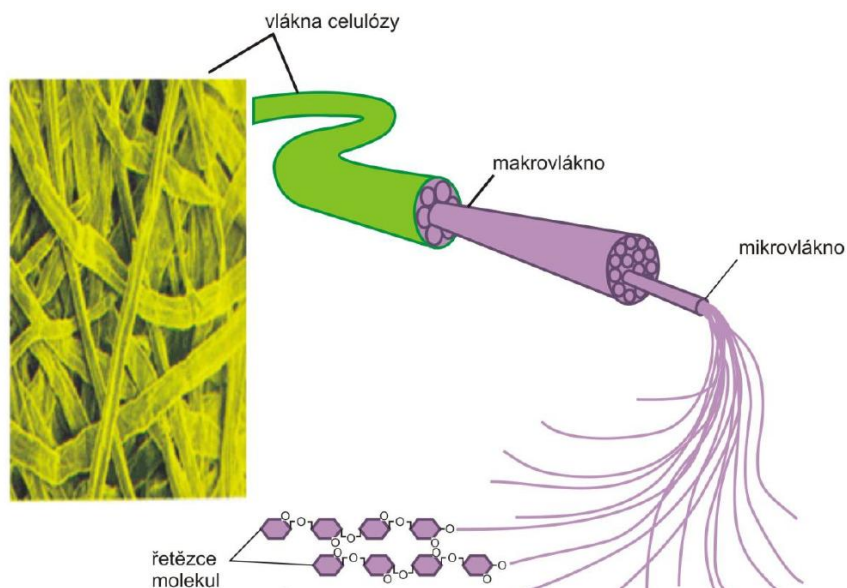
- pektocelulóza: (bavlna, len) + pektiny
- lignocelulóza: (ramie) + lignin
- kutoceleulóza: (korek) + vosky a tuky



Obr. č. 7: *Makromolekula celulózy*

Celulóza je polysacharid, jehož základní stavební jednotkou je β -glukopyranóza (β -glukóza), spojená do polymeru 1,4-glykosidickými vazbami. Základní strukturní jednotkou celulózy je disacharid celobióza. Navázáním několika tisíc základních jednotek β -glukózy vzniká makromolekula celulózy v bavlně, na rozdíl od makromolekuly celulózy u viskózy, která obsahuje pouze několik set základních jednotek.

Sumární vzorec celulózy – $(C_6H_{10}O_5)_n$



Obr. č. 8: **Celulóza**

5.1.1. Bavlna – CO (Cotton)

Bavlna jsou jednobuněčná vlákna obrůstající semena bavlníku. Bavlna je zdrojem nejčistší celulózy.

Patří mezi celulózová vlákna přírodního původu, jejichž podstatou je celulóza. Celulóza je podstatou i celulózových chemických vláken jako je viskóza, Lyocell, acetát a triacetát, modal či měďnaté hedvábí.

Bavlněné vlákno se nachází v tobolekách slézovité rostliny bavlníku.



Obr. č. 9: **Prasklá toboleka bavlníku**

Rod: *Gossypium*, Čeleď: Slézovité (Malvaceae)

Druhy bavlníku:

- Bavlník černošedý (Black seed). Dlouhovlákná snadno oddělitelná bavlněná vlákna.
- Bavlník zelenošedý (Green seed). Kromě vláken obsahuje ještě nespřadatelný porost – LINTERS (vlákna kratší než 10 mm).

Bavlníky jsou předmětem neustálého šlechtění. Podléhají rychle degeneraci.

Z hlediska objemu výroby je bavlna nejvíce zpracovávanou textilní surovinou, velký význam mají i její směsi se syntetickými vlákny, např. s polyesterem, polyamidem a polyakrylonitrilem.

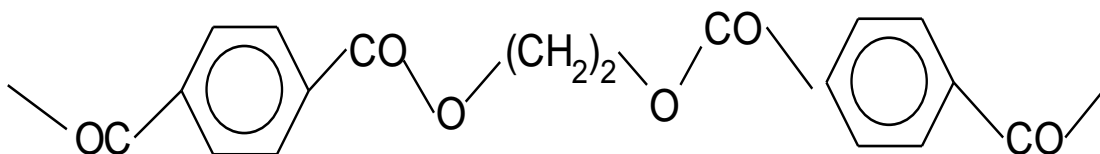
Chemické složení bavlny je různé, v závislosti na druhu, zralosti, půdních a povětrnostních podmínkách. Bavlna obsahuje v průměru 87–92 % celulózy, dále pak bílkoviny (1–2,8 %), pektiny (0,4–1,2 %), minerální látky (1–1,8 %), tuky a vosky (0,4–0,8 %), pigmenty (stopy) a 6–8,5 % hygroskopické vlhkosti, [27] [29].

5.2. Mikrovlákna

Mikrovlákna mají průměr 2–4 μm a vyznačují se velkým měrným povrchem.

5.2.1. Polyester – PES

Nejznámějším představitelem je polyetylglykoltereftalát, jako produkt kyseliny tereftalové a etylenglykolu. Jeho řetězec lze vyjádřit vzorcem:



Obr. č. 10: *Struktura polyesteru*

Některá polyesterová vlákna bývají při výrobě matována oxidem titaničitým, pro dosažení požadovaných vlastností těchto vláken.

TiO₂ – oxid titaničitý

Jedná se o nejedovatý a zdraví neškodný bílý, jemný prášek bez chuti a bez zápachu.

Používá se jako bílý pigment, který má vysoký jas, schopnost rozptylovat světlo a výraznou krycí schopnost.

Pod označením E 171 se používá jako barvivo v lécích nebo potravinách.

Tento univerzální bílý pigment se používá v průmyslu nátěrových a plastických hmot, kožedělném a gumárenském průmyslu, při výrobě smaltů, keramiky, v potravinářství, kosmetice do opalovacích krémů, farmacii, ve výrobě vláken atd., [28] [30].

5.3. Nanovlákná

Nanovlákná (tloušťka 20–500 nm), „nano“ z řeckého „nanos“ nebo „nannos“ – malý starý muž – trpaslík, nm = 10⁻⁹ m.

Nanovlákná se vyrábějí tzv. elektrostatickým zvlákňováním roztoků polymerů.

Elektrostatickým zvlákňováním roztoků polymerů lze získat vlákenné vrstvy z extrémně jemných vláken – tzv. nanovláken Tato technologie se rozvíjí zejména od přelomu tisíciletí a vede k výrobkům s některými extrémními vlastnostmi, například filtračními.

Nanovlákná se ve fázi výroby formují do vlákenné spleti (velmi tenké membrány). Mají extrémně velké povrchové plochy (až tisíce m²/g) takže mají vysokou porositu při velmi malých rozměrech pórů. Pokud jsou připravovány z roztoku, dochází k tomu, že zbytkové rozpouštědlo umožňuje spojení vláken ve spleti kohezními vazbami. Takováto struktura je pak dostatečně pevná, umožňuje snadný transport vlhkosti při nízké prodyšnosti vzduchu, [28] [29].

6 Experimentální část

6.1. Použité materiály pro stěry modelových polutantů

Pro stěry modelového prachu byly použity neupravené bavlněné tkaniny různých vlastností (poskytla KTC). Každá tato tkanina má svůj název daný výrobcem. Tkaniny se od sebe lišily vazbou (plátno/kepr), chlupatostí, jemností, tuhostí, plošnou hmotností, atp. Jako další materiál pro tvorbu stěru byl použit papírový filtrační papír značky FILPAP, nebělený papírový kapesník, ze 100% čisté celulózy, PA-nanotextilie (netkaná textilie) – rovněž poskytla KTC, PES-mikrovlákno (pletenina – čistící utěrka na optiku). Bavlněná pletenina.

Tab. č. 1: *Použité materiály*

	jméno materiálu			
	tkaniny	plošná hmotnost [g/m²]	dostava osnovy [nitě/100 mm]	dostava útku [nitě/100 mm]
	<i>plátnová vazba – bavlna</i>			
1	FLORETA	93	600	400
2	GÁZA	26	180	110
3	SIKA	111	260	200
4	MITKAL G	111	200	250
5	ELMÍRA – flanel	132	180	180
6	ZUZANA	133	260	210
7	PLÁTNO	140	260	230
8	IKAR	150	350	210
9	FLAMER	153	160	260
	<i>keprová vazba – bavlna</i>			
10	TEPNA	152	370	240
11	POLAR	206	370	220
12	KAREL	260	300	150
	netkané textilie			
13	PA-nanotextilie	6	–	–
14	PAPÍROVÝ FILTRAČNÍ PAPÍR	82	–	–
15	PAPÍROVÝ KAPESNÍK	47	–	–
	pleteniny	plošná hmotnost [g/m²]	dostava řádek [sloupek/100 mm]	dostava sloupek [oček/100 mm]
16	PES-mikrovlákno	194	250	190
17	BAVLNĚNÁ PLETENINA	218	200	150

6.4. Hledání vhodné metody stěru modelových polutantů

Prvním cílem bylo zjistit, která z metod tvorby stěru modelových polutantů je nejvhodnější pro setření maxima polutantů z definovaného povrchu (skleněná deska). Zda je lepší stěr plošný nebo stěr hranou. Je-li lepší stěr suchou textilií (dále jen suchý stěr), nebo stěr vlhkou textilií (dále mokrý stěr). V další části následovalo zjišťování který z materiálů je pro již zvolenou metodu tvorby stěru vhodnější, a to z hlediska zachycování maxima polutantů, rovnoměrnosti stěru a tenkosti linie stěru.

6.5. Postup tvorby plošného stěru

6.5.1. Suchý stěr

Pro otestování vhodnosti plošné metody stěru suchou textilií byla namátkově vybrána jedna z bavlněných tkanin (FLORETA). Tkanina byla nastřížena na rozměr 6 x 6 cm a pomocí gumičky připevněna na kovový váleček (viz Obr. č. 12).

- Průměr válečku 40 mm
- Hmotnost válečku 290,7 g

Pomocí analytických vah bylo naváženo 0,003 g barviva, které bylo z výšky 10 cm pomocí sítky rovnoměrně naprášeno na skleněnou desku, na vyznačenou plochu o rozměrech 10 x 10 cm. Poté byl na tuto plochu s naneseným barvivem přiložen váleček s připevněným vzorkem a válečkem bylo třikrát otočeno kolem své osy, pro vytvoření požadovaného stěru. Po sundání válečku ze skleněné desky byl vzorek sejmут z válečku a již na první pohled bylo patrné, že daná metoda stěru je naprosto nevhodná. Barvivo na textilii nebylo zachyceno takřka vůbec (viz Obr. č. 13).



Obr. č. 12: *Váleček na plošný stěr*



Obr. č. 13: *Ukázka suchého stěru*

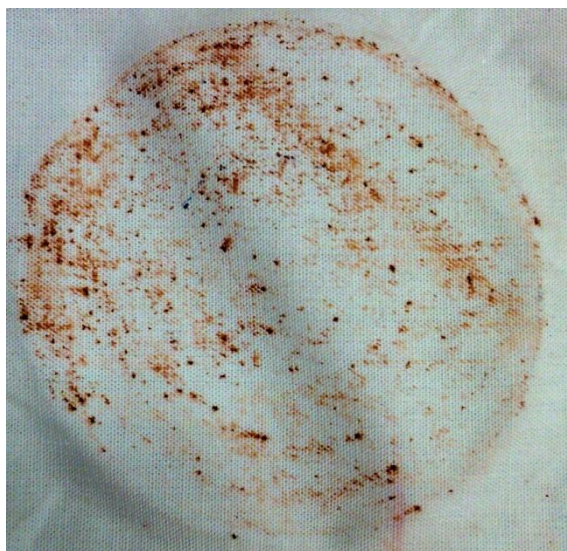
6.5.2. Mokrý stěr

Pro test vhodnosti plošné metody stěru mokrou textilií byla použita, jako v předešlém stěru suchou textilií, bavlněná textilie FLORETA. Vzorek byl taktéž nastřížen na rozměr 6 x 6 cm, zvážen a pomocí pipety na něj bylo nanесeno takové množství vody, aby jeho mokrý přivažek činil 100 %.

$$\text{mokrý přivažek} = \left(\frac{\text{hmotnost mokrého vzorku [g]} - \text{hmotnost suchého vzorku [g]}}{\text{hmotnost suchého vzorku [g]}} \right) \cdot 100 [\%]$$

Tvorba stěru byla stejná jako u předešlé metody stěru, jen s tím rozdílem, že textilie obsahovala 100% mokrý přivažek. Ihned po sejmutí z válečku byl vzorek vložen na 10 minut do sušárny, aby nedošlo k nežádoucímu rozpíjení barviva na textilií, které by zhoršovalo následné vizuální hodnocení vytvořeného stěru.

Po vysušení vzorku je patrné, že barvivo je v místě stěru nerovnoměrně rozmístěno po textilií (viz Obr. č. 14), což je nežádoucí.



Obr. č. 14: *Ukázka mokrého plošného stěru*

Z důvodu nerovnoměrného rozmístění barviva po textilií jsou plošné metody stěru zcela zavrhnuty a nejsou dále používány.

6.6. Postup tvorby stěrů hranou

6.6.1. Příprava vzorků pro suchý stěr hranou

Z materiálů určených pro tvorbu stěrů (viz Tab. č. 1) byly nastříhány vzorky na jednotný rozměr 6 x 5 cm. Vzorky byly přehnuty v polovině tak, aby stírací hrana měla rozměr 5 cm a pomocí magnetů byly připevněny na hranu vozíčku určeného ke stírání prachu (viz Obr. č. 15).

6.6.2. Suchý stěr hranou

Nejprve bylo odváženo 0,003 g barviva. Toto barvivo bylo nasypáno do sítka, jehož pomocí bylo z výšky 10 cm rovnoměrně naprášeno na čtverec o rozměrech 10 x 10 cm, který byl vyznačen na skleněné desce. Stírané množství barviva tedy bylo 0,0015 g, a stíraná plocha měla rozměr 5 x 10 cm. Postupně byly připravené vzorky uchycovány pomocí magnetů na vozíček a konstantní rychlostí taženy po skleněné ploše s naprášeným barvivem. Vždy po setření požadované plochy, byl vzorek opatrně sejmut z vozíčku a uložen pro další porovnávání. Mezi jednotlivými stěry byla skleněná deska omyta vodou a usušena. Postupně byly tažením vozíčku po skleněné ploše, provedeny stěry všemi připravenými materiály.

Konstrukce vozíčku:

- Stírací hrana rozměr 5 cm
- Stírací úhel = 40 °
- Rychlost s jakou byl stěr proveden = 0,025 m/s



Obr. č. 15: *Vozíček sloužící na stěry hranou*

6.6.3. Mokrý stěr hranou

Příprava vzorků pro stěr:

Dané textilní materiály byly nastříhány na rozměr 5 x 6 cm, zváženy a pomocí pipety na ně byla rovnoměrně nanесena čistá voda tak, aby mokrý přivažek každého ze vzorků činil 100 %.

$$\text{mokrý přivažek} = \left(\frac{\text{hmotnost mokrého vzorku [g]} - \text{hmotnost suchého vzorku [g]}}{\text{hmotnost suchého vzorku [g]}} \right) \cdot 100 [\%]$$

Další postup stěru je stejný jako u tvorby suchého stěru hranou. Po provedeném stěru byl každý ze vzorků ihned vložen do vyhřáté sušárny a 10 min sušen, aby nedocházelo k dalšímu rozpíjení barviva mimo vytvořenou linii stěru.

6.7. Vyhodnocování provedených stěrů hranou

6.7.1. Suché stěry hranou

Po provedených stěrech byly vzorky položeny vedle sebe na stůl a byla porovnáována rovnoměrnost barviva v linii stěru u jednotlivých druhů materiálů. Po vizuálním zhodnocení provedených stěrů byl každý ze vzorků vyfocen pomocí digitálního fotoaparátu. Fotografie byly pořizovány bez použití blesku, s trojnásobným přiblížením. Optická osa objektivu byla v kolmém směru vůči focenému vzorku. Soubory digitálních fotografií byly převedeny do počítače, ve kterém byly vyhodnocovány nejlepší materiály použité pro suchý stěr hranou, podle následujících kritérií: šířka stěru, rovnoměrnost rozmístění barviva a jeho množství v linii stěru.

Se suchými stěry bylo zapotřebí pracovat velmi opatrně. Při každé byť sebemenší manipulaci se vzorkem či jeho doteku barvivo opadávalo a rozprostíralo se mimo linii stěru (viz Obr. č. 16). Opadávání barviva bylo nežádoucí, a nebylo možné suché stěry použít pro vyhodnocování metodou LIBS, z důvodu pravděpodobného spadu barviva do optiky přístroje. Suché stěry byly proto vyhodnocovány jen vizuálně. Již zde bylo patrné, že některé materiály jsou vhodné pro stěry a jiné nikoli. Jedním z nich bylo například mikrovláknno, kde bylo možné pozorovat velké uchycení barviva.



Obr. č. 16: *Ukázka odpadávajícího barviva ze suchého stěru hranou*

6.7.2. Mokrý stěr hranou

Po usušení vzorků se stěry byly vzorky narovnány vedle sebe a porovnávány vzniklé linie stěru. Bylo zde na první pohled viditelné, které materiály jsou nepoužitelné a které se jeví jako vhodné pro další tvorbu stěru.

Tato metoda tvorby mokrého stěru se jevila jako velmi přijatelná pro další vyhodnocování pomocí metody LIBS, barvivo zde bylo uchyceno a neodpadávalo. Dané vzorky se stěry byly nafoceny pomocí digitálního fotoaparátu. Fotografie byly pořizovány bez použití blesku, s trojnásobným přiblížením. Optická osa objektivu byla v kolmém směru vůči focenému vzorku. Poté byly porovnáváním jednotlivých fotografií s vytvořenými stěry, vybírány nejvhodnější materiály pro analýzu stěru metodou LIBS. Důležitým kritériem byla rovnoměrnost rozmístění barviva v linii stěru, množství barviva v linii a v poslední řadě šířka linie. Jako nejlepší z použitých materiálů se na fotografiích s mokrymi stěry hranou jeví PES-mikrovlákno. Linie stěru byla rovnoměrná a bylo zde uchyceno velké množství barviva. Po vybrání několika vzorků se stěry, byly tyto vzorky podrobeny dalšímu vyhodnocování – nyní již metodou LIBS na přístroji LEA-S500, kde byla v linii stěru zjišťována nejvyšší intenzita chromu, který byl přítomen ve stíraném barvivu.

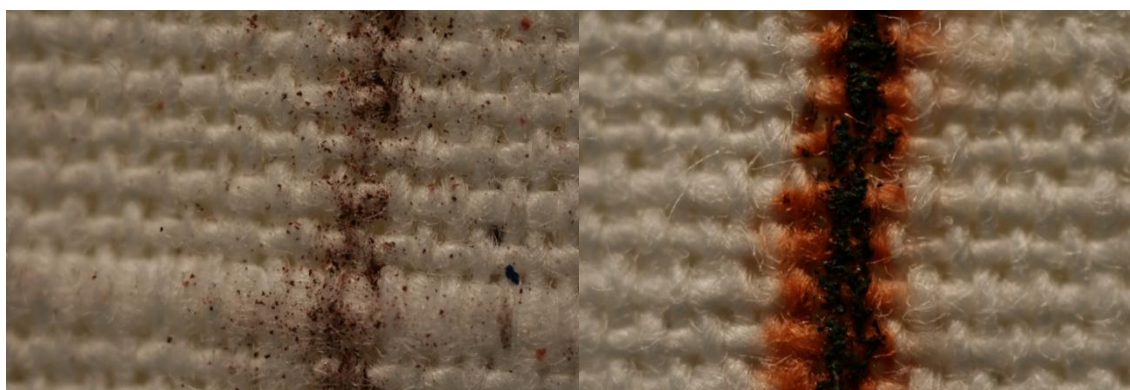
6.8. Vzorky určené jako vhodné pro analýzu metodou LIBS

- IKAR
- FLAMER
- FLORETA
- MITKAL G
- PA-nanotextilie
- PES-mikrovlákno
- POLAR
- SIKA
- TEPNA
- PLÁTNO

Porovnání fotografií některých materiálů, kterými byl proveden suchý i mokrý stěr hranou a které byly vybrány pro analýzu intenzity chromu na přístroji LEA-S500, jsou na následujících obrázcích (viz Obr. č. 17 až Obr. č. 22). Šířka linie vytvořených stěrů se u mokrých stěrů pohybovala od 0,5 mm do 1 mm, suché stěry měly šířku linie 1 mm až 2 mm, podle druhu použitého materiálu.



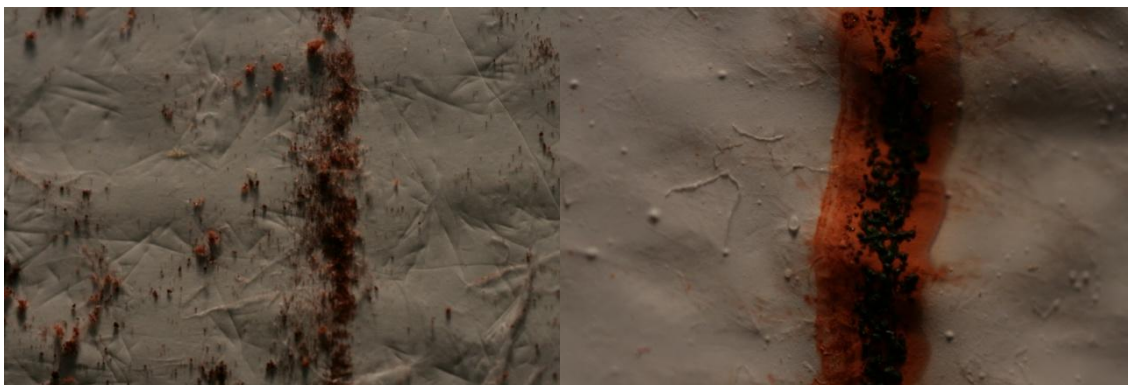
Obr. č. 17: **IKAR** – *suchý a mokrý stěr*



Obr. č. 18: **FLAMER** – *suchý a mokrý stěr*



Obr. č. 19: **FLORETA** – *suchý a mokrý stěr*



Obr. č. 20: *PA-nanotextilie – suchý a mokrý stěr*



Obr. č. 21: *PES-mikrovlákno – suchý a mokrý stěr*



Obr. č. 22: *PLÁTNO – suchý a mokrý stěr*

6.9. Materiály nevhodné pro tvorbu stěru

Některé z použitých materiálů jsou pro jakoukoli tvorbu stěrů zcela nepoužitelné. Požadavkem je velké zachycení nečistot (barviva) materiálem a možnost následné analýzy metodou LIBS.

GÁZA – vzhledem k velmi řídké vazbě této tkaniny, je zde barvivo uchyceno pouze na jedné až dvou přízích tkaniny.

ELMÍRA – flanel – barvivo je zde uchyceno poměrně rovnoměrně, ale vzhledem ke „chlupaté“ struktuře textilie je nevhodná pro analýzu metodou LIBS. Vyčnívající vlákna by zkreslovala dosažené výsledky.

KAREL – keprová vazba zhoršuje rovnoměrnost linie stěru.

BAVLNĚNÁ PLETENINA, ZUZANA – je zde malá koncentrace barviva a barvivo je v linii stěru rozmístěno velmi nahodile.

PAPÍROVÝ KAPESNÍK – z fotografie je patrné velké množství a rovnoměrné rozprostření barviva. Ovšem při namočení vzorku na 100 % jeho mokrého přivažku ztrácí vzorek soudržnost a při stěru se začne trhat. Jedná se ovšem o jeden z nejvíce dostupných materiálů a z tohoto důvodu je dále používán pro další tvorbu stěrů.

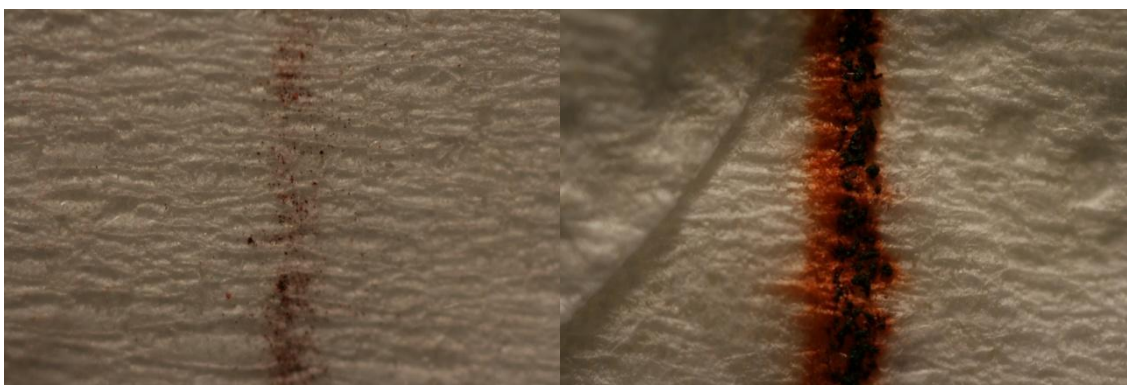
Porovnání fotografií materiálů nevhodných pro tvorbu stěrů viz Obr. č. 23 až Obr. č. 25.



Obr. č. 23: **GÁZA** – *suchý a mokrý stěr*



Obr. č. 24: **ELMÍRA** – *flanel* – *suchý a mokrý stěr*



Obr. č. 25: **PAPÍROVÝ KAPESNÍK** – *suchý a mokrý stěr*

6.10. Měření na přístroji LEA-S500

V programu ATILLA 2 byl vybrán a použit již vytvořený program (region), určený pro měření intenzity chromu na textiliích. V tomto programu byly všechny vzorky se stěry měřeny a dále vyhodnocovány.

V nastavení Hardware (viz Obr. č. 26) byly nastaveny potřebné podmínky pro měření.

ATILLA2 - running in ADVANCED mode

Databases Tools Analyze

Area scan

Programs **Hardware** Spectra Calibration Samples Event log Video Analysis

Region parameters Current device state Global parameters

Detector

Name	Value
Scan array	1
As active graph	YES
Accumul. type	Aver
Accumul. count	8
Counter limit	1
Make blank flashes	NO
Blank flashes count	1
Backgr. subtr.	YES
Store series, mkm	YES
Update view each scan?	YES

Spectrometer

Name	Value
Wavelength, nm	360
Slit width, mkm	40
Turning slit	5.6
Turn. slit mode	Auto
Filter	1: 0...380
Use WL correction?	YES
Auto WL correction	YES
Telescope, mkm	450
Light	254

Vacuum

Name	Value
Leak	500
Auto Vacuum	NO
Auto clean	NO
Pump time, msec	6000

Laser

Name	Value
Lamp energy, J	18
Q-SW1 delay, mks	140
Q-SW2 delay, mks	147
Single channel	2-impulse

Copy Paste Apply

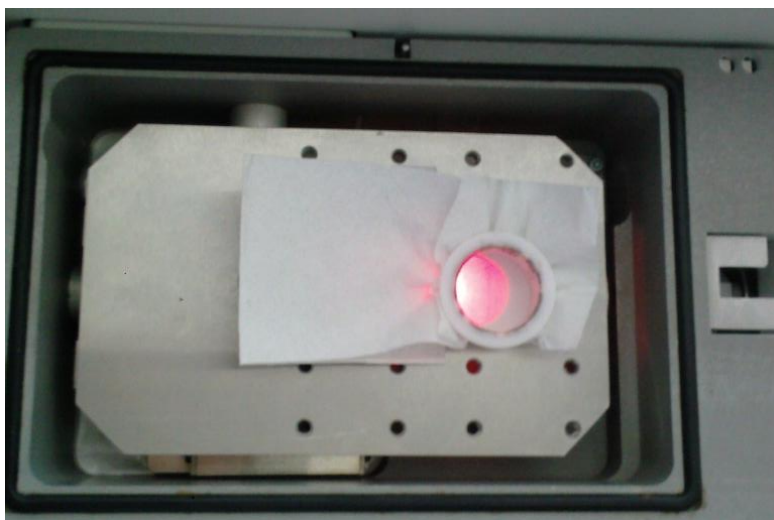
Obr. č. 26: Nastavení podmínek pro analýzu intenzity Cr na textiliích

Vzorek, který má být podroben prvkové analýze na spektrometru LEA-S500, je upevněn v přípravku určeném pro uchycení vzorku a takto je vložen do pracovní komory přístroje (viz Obr. č. 27).

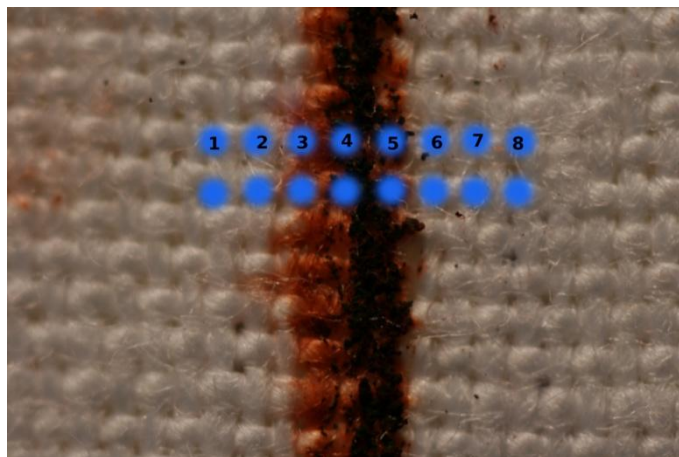
Analýza stěru je ve všech případech prováděna napříč linie stěru, a to z důvodu zjišťování postupného nárůstu a úbytku intenzity chromu na textilií. Laser je nastaven tak, aby napříč linií byla provedena řada po 8 x 2 odpalech laseru do textilie s 0,5 mm rozestupem (viz Obr. č. 28). Po každé této řadě je vzorek posunut a probíhá další série odpalů, celkem je provedeno 5 těchto sérií.

Pomocí kamery se vzorek zaostří tak, aby první dva/tři odpaly laseru byly provedeny mimo linii stěru, další dva přímo do linie stěru a další opět mimo linii.

Po zaostření vzorku již probíhalo samotné měření intenzity chromu na textilií.



Obr. č. 27: *Pracovní komora spektrometru s vloženým vzorkem*



Obr. č. 28: *Způsob měření stěru hranou s vyznačenou jednou sérií měření*

Po analýze se zobrazí okno s názvem Spektra, kde lze vyhodnocovat naměřená spektra intenzity chromu v závislosti na vlnové délce [nm]. Na ose x se při vlnové délce odpovídající vlnové délce chromu (357,883 nm) postupně odečítaly intenzity chromu na ose y. Tyto nejvyšší intenzity chromu, od kterých byla odečtena mezní hodnota, byly postupně zaznamenávány. Získané hodnoty jsou znázorněny graficky. Na ose x je nanesena poloha odpalů – první odpal zleva začíná v nule. Na ose y je nanesena intenzita chromu ve stěru (viz Graf č. 1). Kvůli nepřehlednosti daných grafů, byly jednotlivé hodnoty intenzit zprůměrovány a byl vytvořen průměrný graf závislosti intenzity Cr na poloze odpalů, na kterém je již lépe patrná intenzita chromu na jednotlivých vzorcích (viz Graf č. 3). Vzorky s nejvyšší intenzitou chromu se jeví jako nejvhodnější pro další tvorbu stěrů, nyní již pro stěry reálného prachu.

Vzorec pro výpočet aritmetického průměru:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

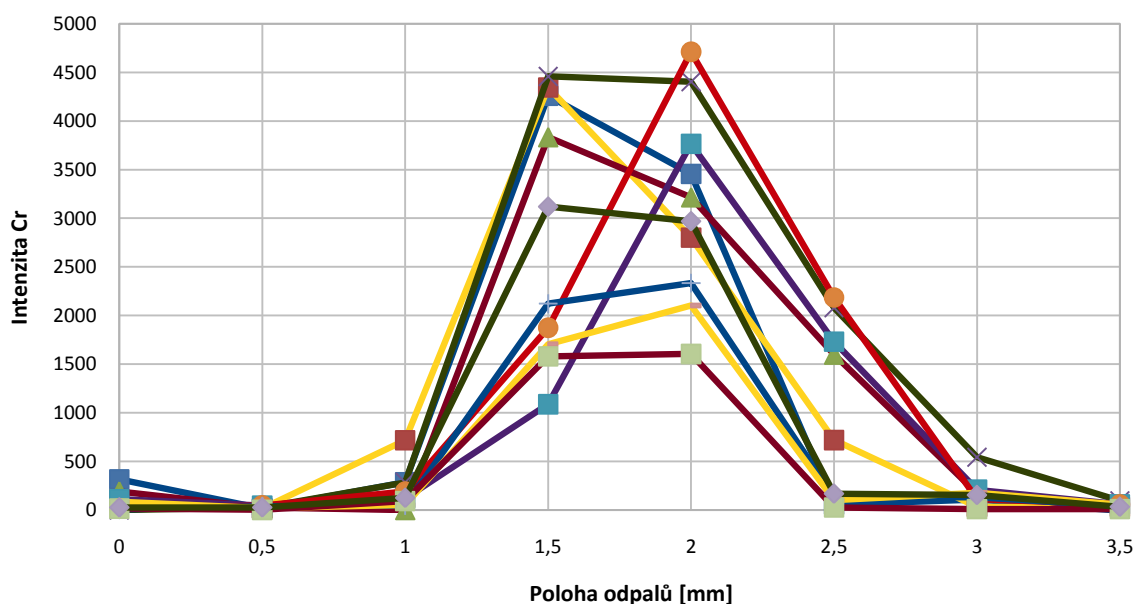
tzn. součet všech hodnot vydělený jejich počtem.

6.10.1. Dosažené výsledky analýzy intenzity chromu

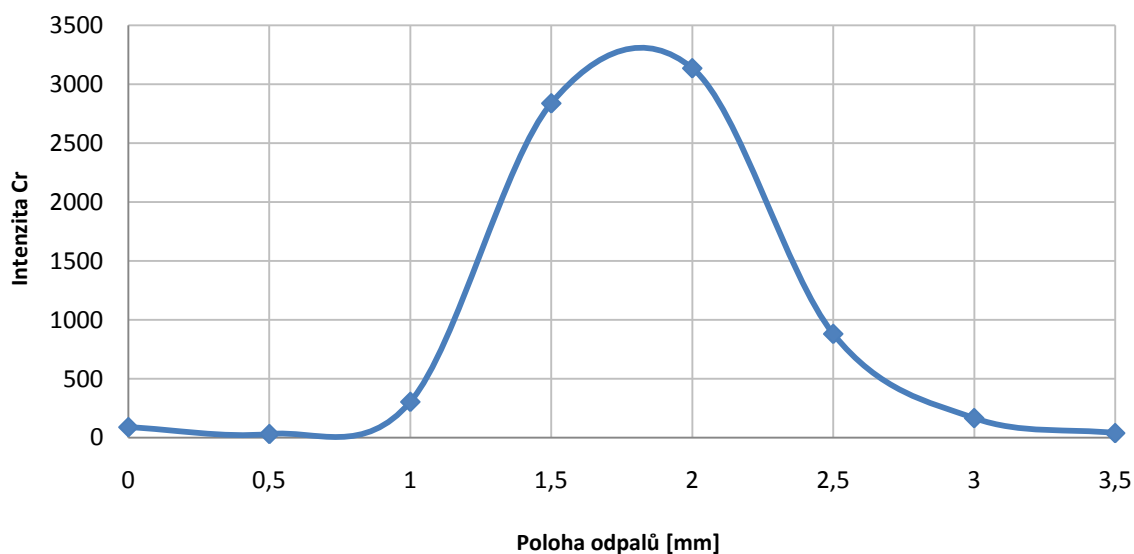
Nejvyšší intenzitu chromu v linii stěru má PES-mikrovlákno (viz Graf č. 3) a bavlněné plátno (viz Graf č. 1 a Graf č. 2). Hodnoty intenzit chromu jsou zde nejvyšší ze všech analyzovaných materiálů. Díky vysokým intenzitám chromu v linii stěru, bylo bavlněné

plátno a PES-mikrovlákno vybráno pro další část diplomové práce. Nyní se již jednalo o stěry prachu v reálném prostředí. Porovnání intenzit chromu použitých materiálů je zobrazeno v grafu (viz Graf č. 4).

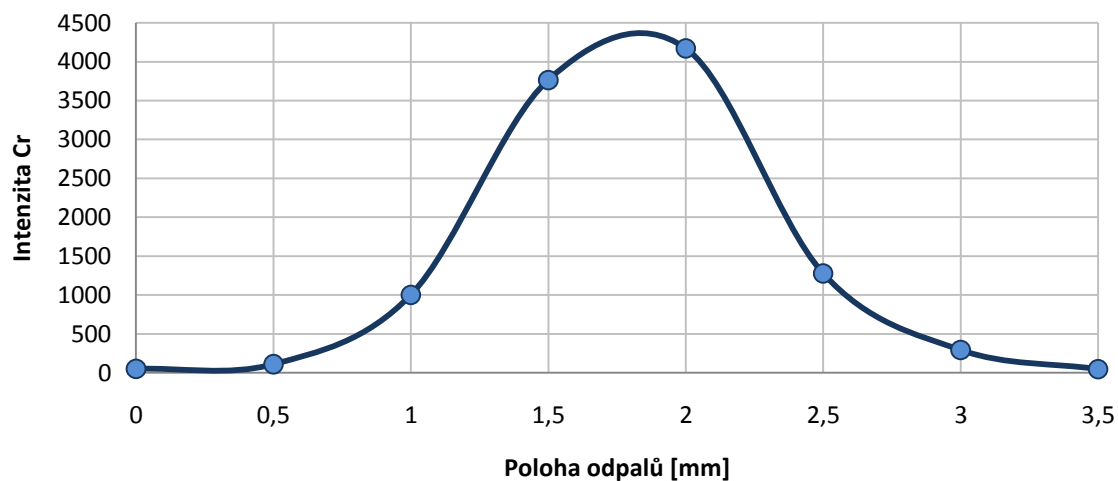
Při analýze bylo zjištěno, že PA-nanotextilie je nevhodná pro analýzu metodou LIBS, vzhledem k její nano-tloušťce. Laser textilií propálil již při prvním zásahu, nebyla tedy dále touto metodou analyzována.



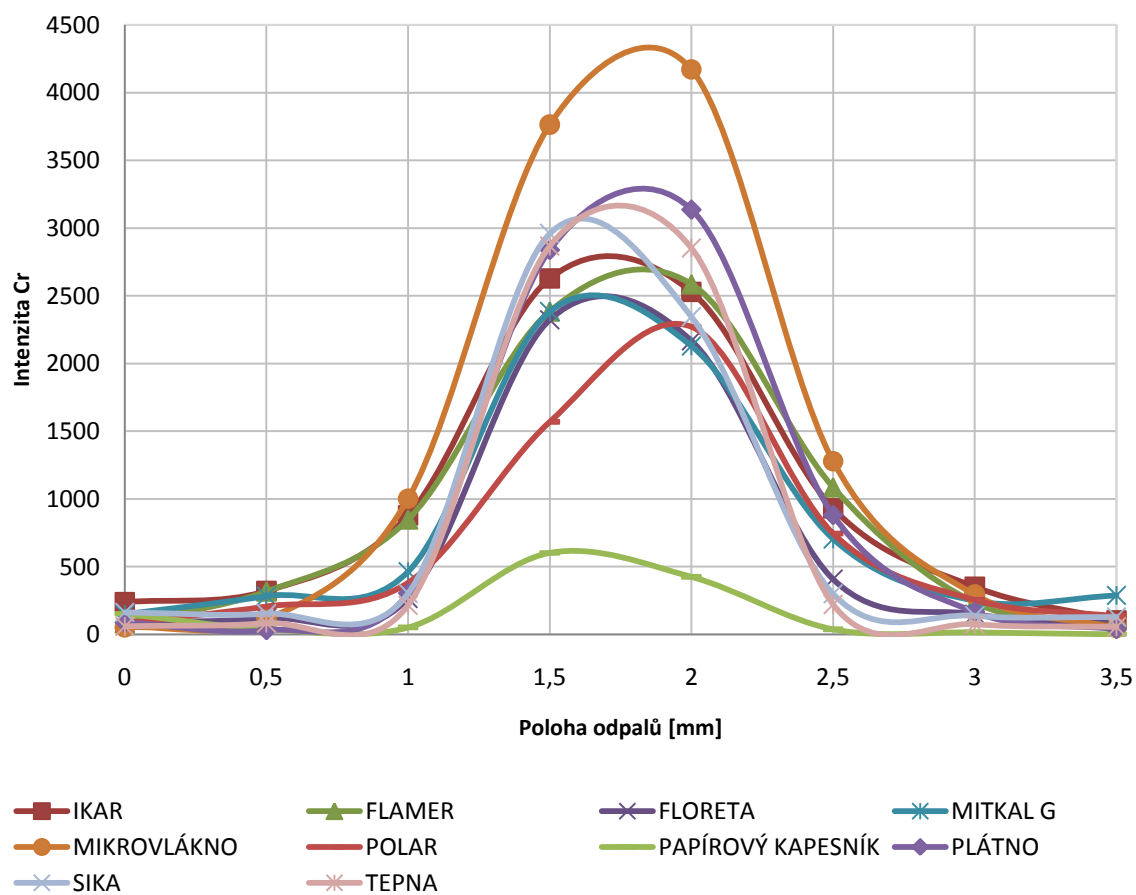
Graf č. 1: *Závislost intenzity Cr na poloze odpalů – bavlněné PLÁTNO*



Graf č. 2: *Průměr závislosti intenzity Cr na poloze odpalů – PLÁTNO*



Graf č. 3: *Průměr závislosti intenzity Cr na poloze odpadů – PES-mikrovlákno*



Graf č. 4: *Vliv použitého materiálu na intenzitu Cr*

6.11. Postup tvorby stěru prachu z reálného prostředí (analýza intenzity titanu)

6.11.1. Potřebné pomůcky

- Vozíček sloužící ke stěru prachu hranou, zkonstruovaný ze stavebnice „Merkur“
- Materiály pro stírání
 - Papírový kapesník
 - Bavlněné plátno
 - PES-mikrovlákno – jeví se jako velmi vhodný materiál pro stěry prachu, jak bylo dokázáno v předešlých stěrech, avšak není vhodné pro analýzu intenzity titanu. PES-mikrovlákno je matované – obsahuje oxid titaničitý (TiO_2). Naměřené hodnoty titanu (obsaženého ve stíraném prachu) by byly ovlivněny obsahem titanu použitého při výrobě vlákna.
- Analytické váhy
- Skleněná pipeta
- Žehlička

6.11.2. Příprava vzorků pro stírání

Papírový kapesník a bavlněné plátno byly nastříhány na požadovaný rozměr 5 x 6 cm. Jednotlivé vzorky bavlněného plátna byly zváženy a pomocí pipety na ně bylo rovnoměrně naneseno tolik vody, aby mokrá přivažek každého vzorku činil 100 %. Po namočení byly vzorky vloženy do mikrotenového sáčku a hermeticky uzavřeny, aby nedocházelo k jejich vysoušení. Vzorky papírových kapesníků byly ponechány suché, z důvodu jejich nesoudržnosti v mokrému stavu.

6.11.3. Tvorba stěru

Každý vzorek byl postupně pomocí magnetů připevňován na vozíček a za stejných podmínek, jakou byly vytvářeny stěry modelového prachu, byly vytvářeny již reálné stěry pomocí bavlněného plátna a papírového kapesníku.

Vozíček s materiálem byl přiložen na povrch, který měl být vyhodnocován z hlediska obsahu titanu a tažením bylo setřeno 5 x 10 cm povrchu. Vzorky se stěry

byly ihned po sejmutí z vozičku vloženy do mikrotenových sáčků a neprodyšně uzavřeny. Po všech provedených stěrech byly vzorky s provedeným mokrým stěrem sušeny na listu papíru po dobu 5 hodin, při pokojové teplotě. Po usušení byl každý ze vzorků se stěry přežehlen přes filtrační papír. Žehlení bylo prováděno proto, aby se jednotlivá vyčnívající vlákénka přilepila na materiál a vzorky mohly být dále analyzovány na přístroji LEA S-500. Vyčnívající vlákénka by způsobovala nepřesnost měření na přístroji.

Všechny požadované stěry byly vytvořeny v jeden den na místech, kde se pracuje s titanem a naopak, kde se s ním nepracuje, pro možnost porovnání jednotlivých intenzit Ti metodu LIBS. Stěry byly provedeny v laboratořích KTC (ZU2 a ZU3), v jedné z kanceláří KTC, ve skladě chemikálií na KTC, v prodejně knih Dobrovský v obchodním domě Forum v Liberci a v domácnosti.

6.11.4. Stěr provedený v poloprovozní laboratoři pracující s TiO_2

Další reálné stěry byly vytvořeny v poloprovozní laboratoři, kde se pracuje s oxidem titaničitým (TiO_2). Konkrétně byly v této laboratoři provedeny čtyři stěry, a to na stole (deska stolu a vršek stolu), na podlaze a na parapetu.

Všechny tyto stěry byly provedeny suchou metodou na papírový kapesník. Papírový kapesník se v tuto chvíli jevil jako vhodný pro stěry a následnou analýzu intenzity titanu, vzhledem k jeho momentální dostupnosti, jednoduché struktuře a malé pravděpodobnosti obsahu nežádoucích prvků.

6.11.5. Analýza stěrů prachu metodou LIBS na přístroji LEA-S500

Na vzorcích s reálnými stěry prachu byla provedena prvková analýza, která zjišťovala intenzitu titanu obsaženého ve stěrech.

V programu ATILLA 2 byl vybrán a použit již vytvořený program (region), pro měření intenzity titanu na textiliích. Ve vybraném regionu byly dané vzorky měřeny a následně vyhodnocována intenzita titanu ve stěru prachu. Další potřebné podmínky měření byly nastaveny v záložce Hardware (viz Obr. č. 29).

ATILLA2 - running in STANDARD mode

Databases Tools Analyze

Area scan

Programs **Hardware** Spectra Calibration Samples Event log Video Analysis

Region parameters Current device state

Detector

Name	Value
Scan array	0
As active graph	YES
Accumul. type	Aver
Accumul. count	3
Counter limit	1
Make blank flashes	NO
Blank flashes count	5
Backgr. subtr.	YES
Store series, mkm	YES
Update view each scan?	NO

Spectrometer

Name	Value
Wavelength, nm	400
Slit width, mkm	15
Turning slit	5.6
Turn. slit mode	Auto
Filter	1: 0...380
Use WL correction?	YES
Auto WL correction	YES
Telescope, mkm	400
Light	255

Vacuum

Name	Value
Leak	2000
Auto Vacuum	NO
Auto clean	NO
Pump time, msec	3000

Laser

Name	Value
Lamp energy, J	20
Q-SW1 delay, mks	140
Q-SW2 delay, mks	147
Single channel	2-impulse

Copy Paste Apply

Obr. č. 29: Nastavení Hardware pro analýzu intenzity Ti

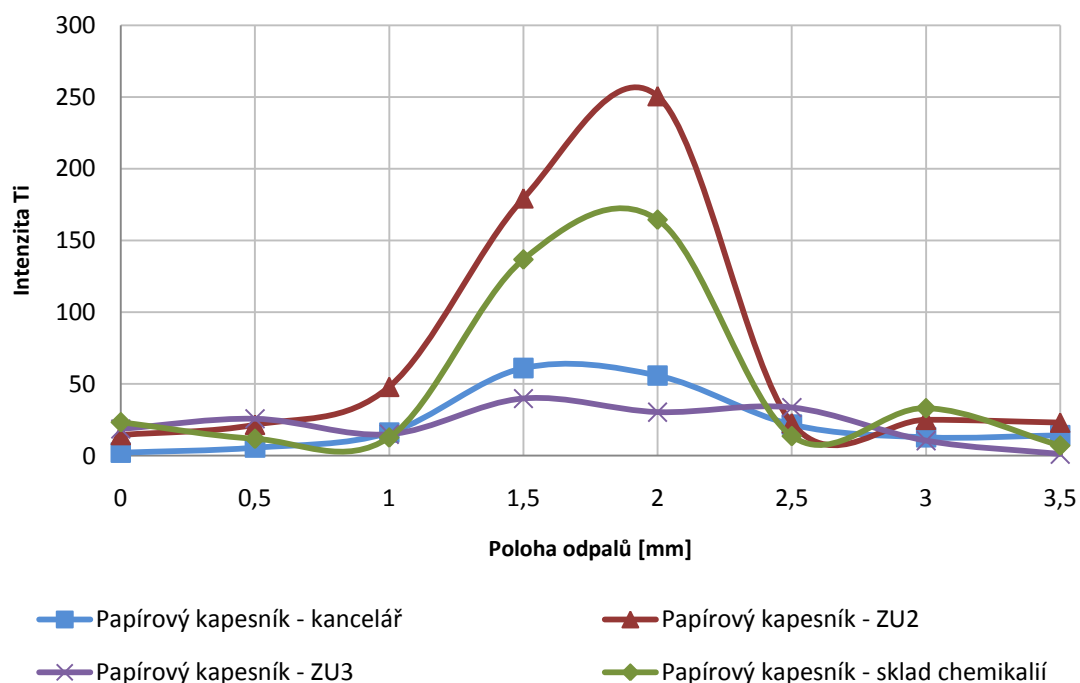
Po nastavení všech podmínek, potřebných pro analýzu intenzity Ti, bylo provedeno již samotné měření vzorků se střery, uskutečněné na spektrometru LEA-S500.

Měření bylo prováděno stejným způsobem jako u analýzy intenzity chromu, jen s tím rozdílem, že na každém vzorku byly provedeny tři série měření po 8 x 2 bodech.

Získané hodnoty intenzit byly zpracovány stejným způsobem jako u analýzy intenzity chromu, ve střech modelového prachu. Intenzita Ti byla zaznamenávána při vlnové délce 399,533 nm.

6.11.6. Dosažené výsledky intenzity Ti na střech prachu v reálném prostředí

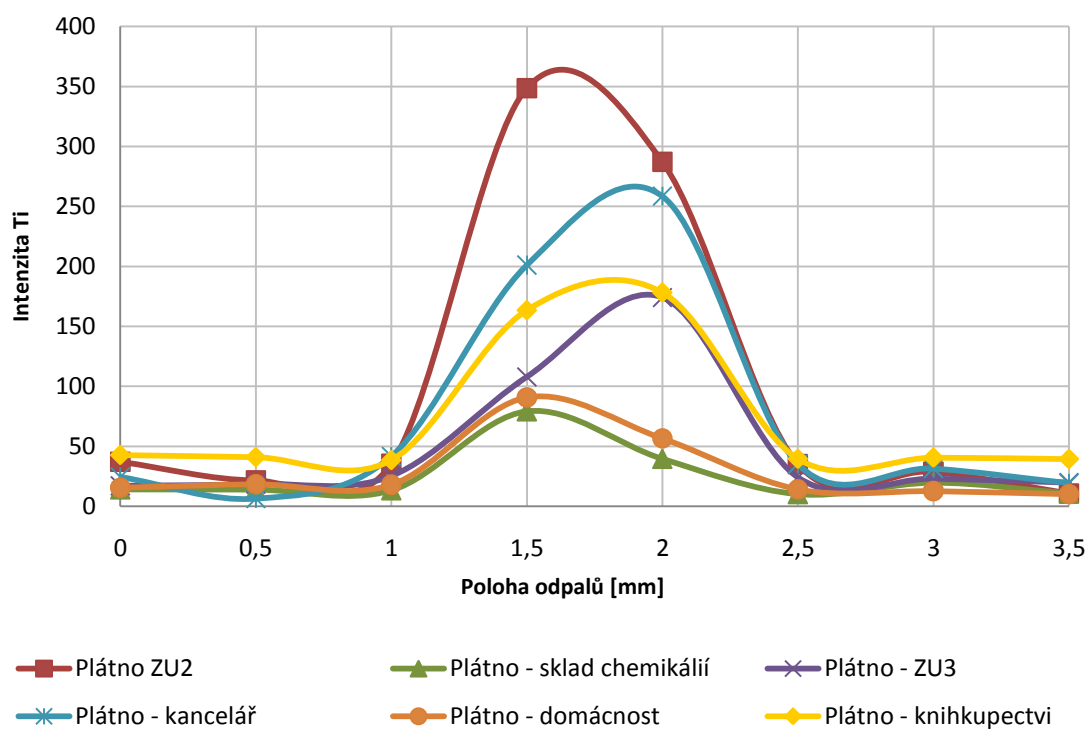
V následujícím grafu (viz Graf č. 5) je porovnání intenzity Ti střerů prachu provedených suchou metodou na papírový kapesník na KTC. Nejvyšší intenzita vyšla v laboratoři ZU2, ve které se pracuje s titanem (oxidem titaničitým), naopak nejnižší intenzita vyšla na místech, kde se titan takřka nepoužívá.



Graf č. 5: *Vliv prostředí na intenzitu Ti – prostory KTC – papírový kapesník*

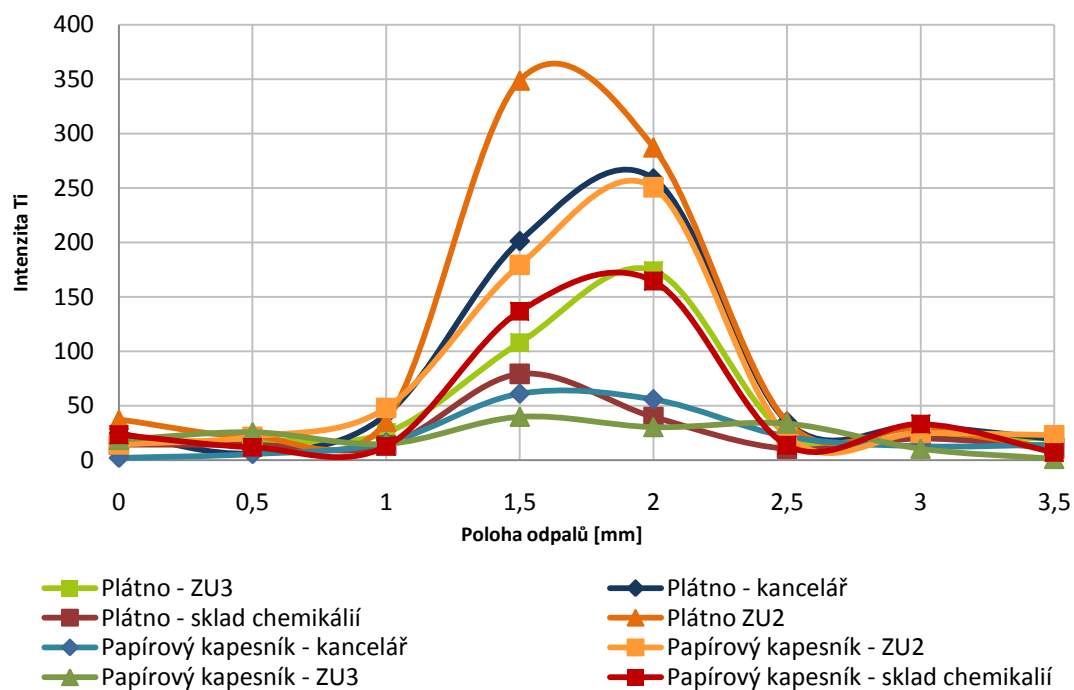
Porovnání intenzity Ti na stěrech prachu z KTC, domácnosti a knihkupectví, které byly provedeny metodou mokrého stěru na bavlněné plátno, zobrazuje následující graf (viz Graf č. 6).

I zde vyšla nejvyšší intenzita Ti v laboratoři ZU2. Vyšší intenzita titanu je patrná i v kanceláři katedry textilní chemie a v knihkupectví.



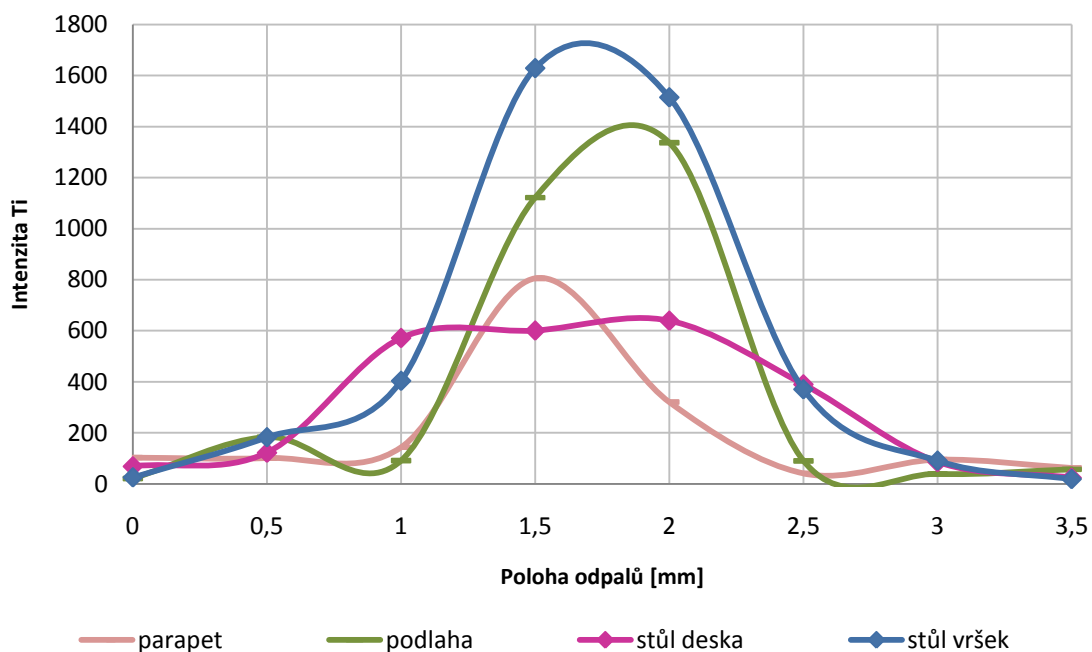
Graf č. 6: *Vliv prostředí na intenzitu Ti – prostory KTC, domácnost a knihkupectví – bavlněné plátno*

Pro porovnání, který z materiálů byl vhodnější z hlediska efektivity stěru, jestli papírový kapesník nebo bavlněné plátno, byly grafy intenzit těchto stěrů vzájemně porovnány (viz Graf č. 7). Je zde patrné, že efektivnějším materiálem pro tvorbu stěrů je bavlněné plátno.



Graf č. 7: *Vliv použitého materiálu na intenzitu titanu*

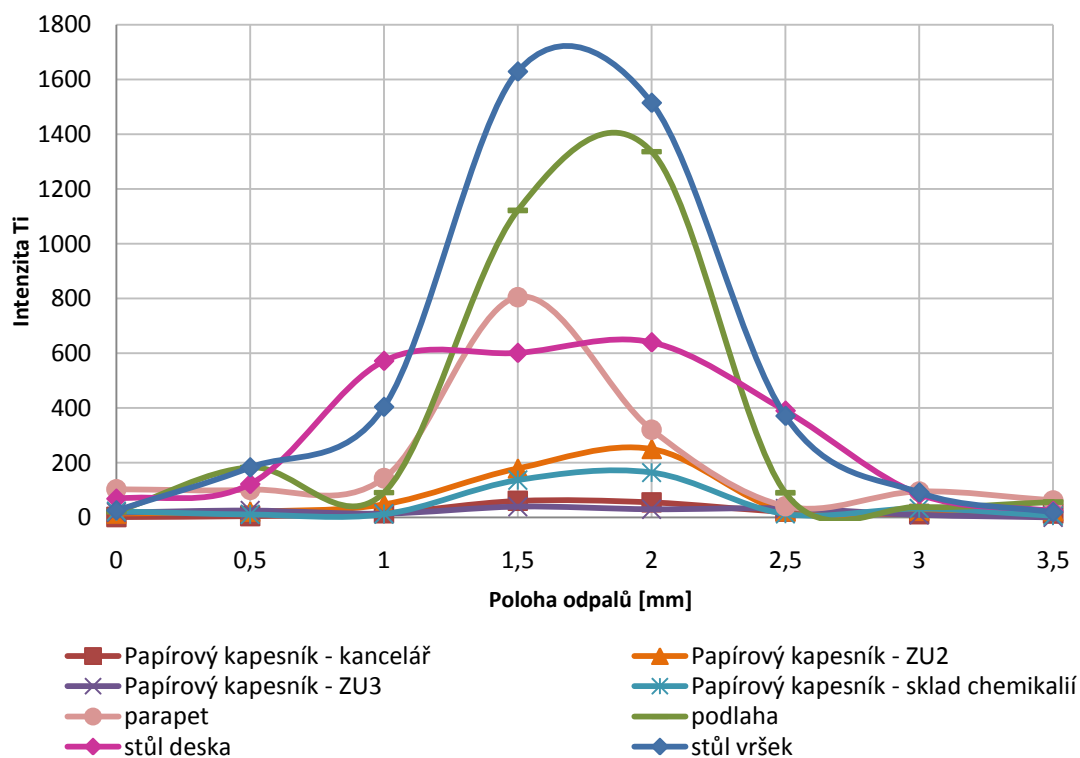
Výsledky stěrů prachu intenzity Ti (suchou metodou) na papírovém kapesníku, uskutečněných v poloprovodní laboratoři pracující s oxidem titaničitým, jsou v následujícím grafu (viz Graf č. 8). Nejvyšší intenzita vyšla na stěru vršku stolu a stěru podlahy. Je tedy pravděpodobné, že se na těchto místech zachycuje největší množství titanu z okolí.



Graf č. 8: *Porovnání intenzit Ti na různých místech poloprovozu pracující s TiO_2*

V následujícím grafu (viz Graf č. 9) jsou porovnány intenzity titanu poloprovodní laboratoře pracující s TiO_2 a prostorů KTC. Stěry byly provedeny suchou metodou na papírový kapesník.

Je zde patrné, že množství titanu obsažené ve vzorku stěru prachu z poloprovodní laboratoře je mnohonásobně vyšší než na stěrech z prostor katedry textilní chemie.



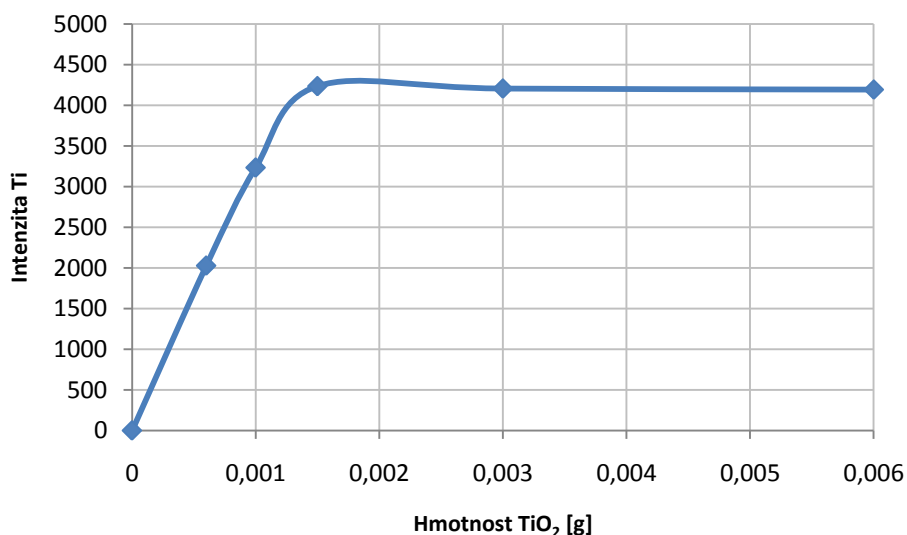
Graf č. 9: *Porovnání intenzity Ti na KTC a v poloprovozu – papírový kapesník*

6.11.7. Kalibrace koncentrace Ti

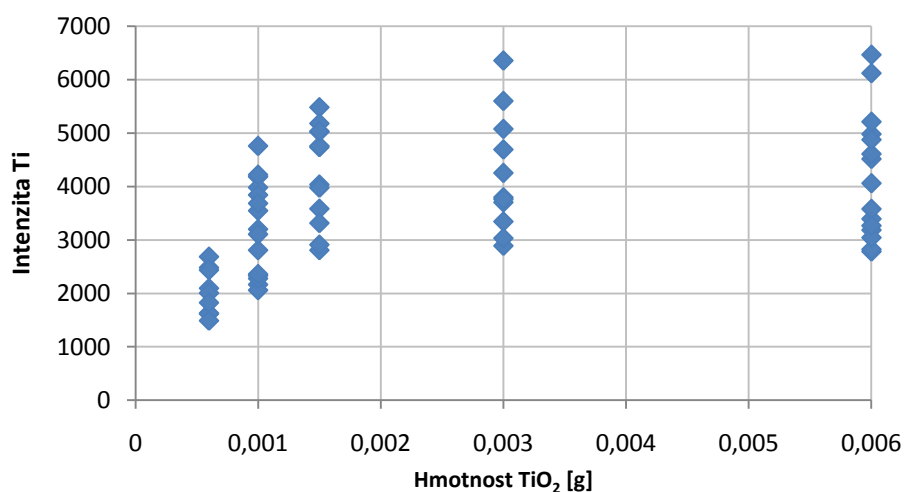
Pro určení přibližného množství titanu v provedených stěrech, byla provedena kalibrace koncentrace titanu pomocí metody LIBS. Kalibrační stěry byly vytvořeny papírovým kapesníkem, při různé navážce oxidu titaničitého. Získané hodnoty jsou zaznamenány v tabulce (viz Tab. č. 2). Ze získaných hodnot byly vytvořeny závislosti intenzity Ti na hmotnosti oxidu titaničitého (viz Graf č. 10 a Graf č. 11). Z grafů je patrné, že při zvyšující se navážce oxidu titaničitého intenzita titanu stoupá a při přesycení titanem (0,0015 g a výše) začíná být intenzita Ti konstantní.

Tab. č. 2: *Tabulka kalibrace Ti*

Hmotnost TiO ₂ [g]	Průměrná intenzita Ti
0	0
0,0006	2027,8
0,0010	3233,7
0,0015	4235,4
0,0060	4193,2
0,0030	4205,8



Graf č. 10: *Kalibrační graf intenzity titanu – průměr intenzity odpalů*



Graf č. 11: *Kalibrační graf intenzity titanu*

6.11.8. Vyhodnocení analýzy intenzity titanu ve stěrech prachu

Pomocí metody LIBS bylo zjištěno, že nejvyšší intenzity (koncentrace) titanu lze dosáhnout mokrým stěrem hranou, při použití bavlněného plátna jako stíracího materiálu (viz Graf č. 7). Velmi se osvědčil i stěr hranou pomocí papírového kapesníku (viz Graf č. 9).

6.12.Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

6.12.1. Princip SEM

Činnost skenovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody a urychlovaných v elektronové trysce. Paprsek je dále zpracován elektromagnetickými čočkami a je rozmítán po povrchu pozorovaného objektu. Synchronně s tímto svazkem elektronů je rozmítán elektronový svazek paprsku v pozorovací obrazovce.

Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony (zároveň s fotony, odraženými elektrony, aj.). Tyto po detekci a zesílení modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, takže na obrazovce vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku.

Aby se zamezilo tvorbě záporného elektrického náboje, který působí rušivě, tak se povrch vzorku u nevodivých materiálů pokrývá tenkou vrstvou zlata, [31].

6.12.2. Použité zařízení pro SEM

Skenovací elektronový mikroskop značky VEGA TS 5130 je plně řízený počítačem. Je určen k pozorování povrchů při velkém zvětšení s velkou hloubkou ostrosti.

Mikroskop VEGA se skládá ze čtyř částí: fyzikální část, elektronika, počítač a software.

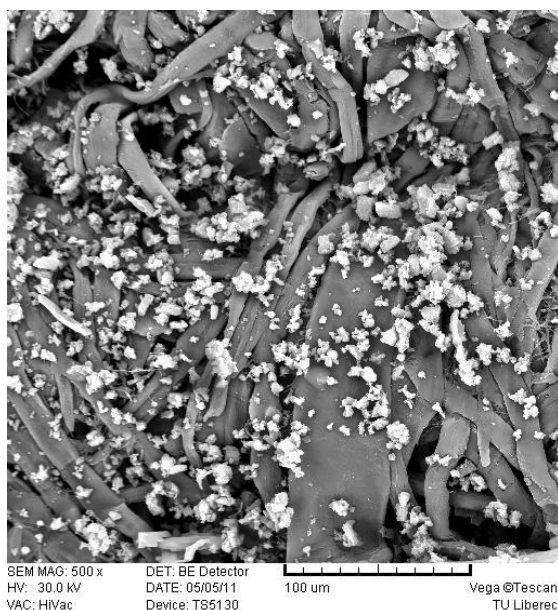
Ve fyzikální části vzniká obraz povrchu vzorku a další užitečné signály. Zde vzniká, je formován a vychylován zaměřený elektronový svazek, který dopadá na povrch zkoumaného vzorku, který je umístěn v komoře mikroskopu, [32].

6.12.3. Měření pomocí SEM

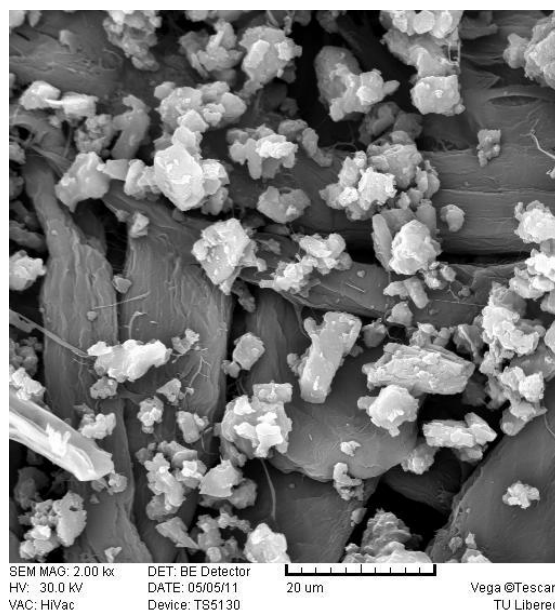
Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byl pozorován povrch stíracího materiálu v místě utvořeného stěru, pro srovnání uchycení polutantů na použitých materiálech. Pro lepší přehlednost zde bylo použito různých zvětšení mikroskopu.

U suchého stěru barviva papírovým kapesníkem (viz Obr. č. 30 a Obr. č. 31) je patrné povrchové uchycení barviva na stíracím materiálu. Naopak u mokrého stěru barviva papírovým kapesníkem (viz Obr. č. 32 a Obr. č. 33) barvivo již proniká hlouběji do struktury papírového kapesníku. Při porovnání stěru suchého a mokrého lze

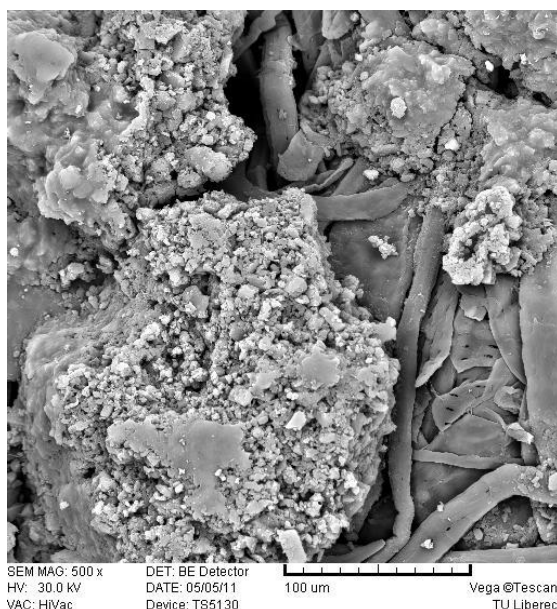
pozorovat chování samotného barviva. U suchého stěru (viz Obr. č. 30) se barvivo vyskytuje v malých částicích rozptýlených po povrchu stíracího materiálu, naopak při stěru mokrou metodou je barvivo shluknuto do větších celků (viz Obr. č. 32).



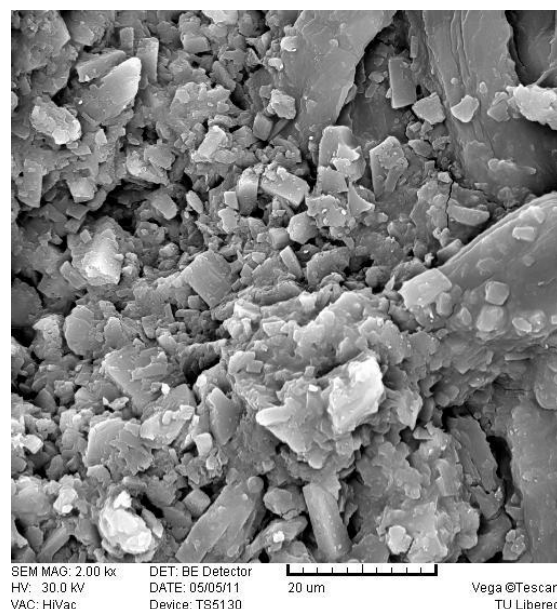
Obr. č. 30: *Suchý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 500 x)*



Obr. č. 31: *Suchý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 2000 x)*

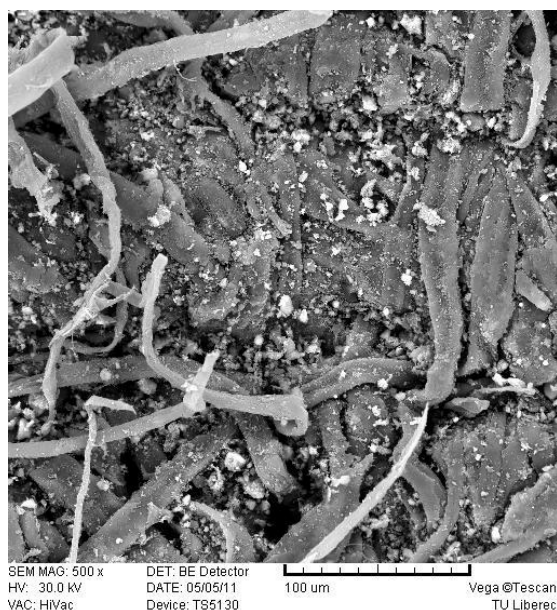


Obr. č. 32: *Mokrý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 500 x)*

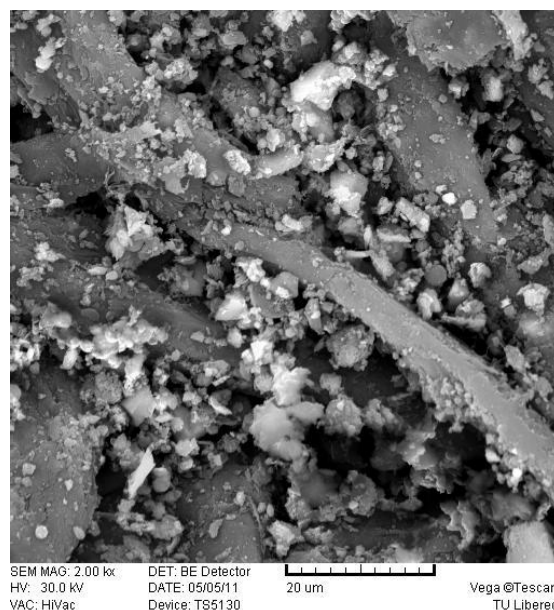


Obr. č. 33: *Mokrý stěr barviva – papírový kapesník (zvětšení 2000 x)*

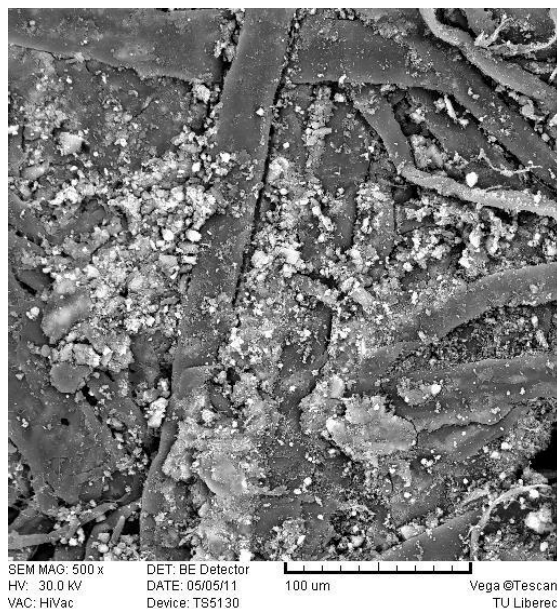
Na obrázcích stěrů prachu z reálného prostředí, uskutečněných suchou metodou na papírový kapesník je patrné, že se prach dostal hluboko do struktury stíracího materiálu (viz Obr. č. 34, Obr. č. 35, Obr. č. 36 a Obr. č. 37).



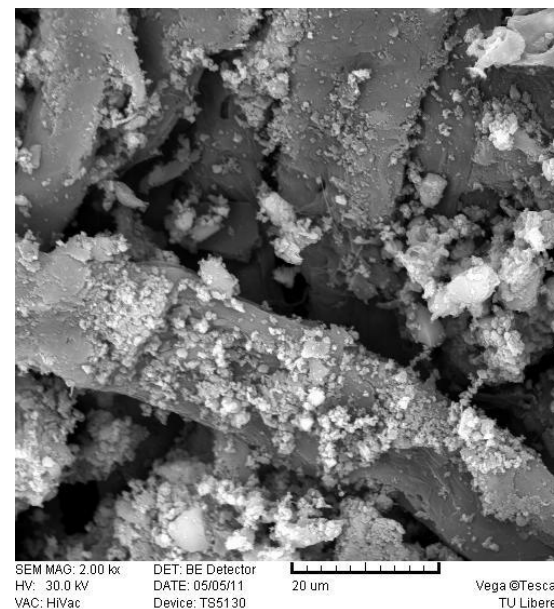
Obr. č. 34: *Suchý stěr prachu – papírový kapesník – sklad chemikálií (zvětšení 500 x)*



Obr. č. 35: *Suchý stěr prachu – papírový kapesník – sklad chemikálií (zvětšení 2000 x)*

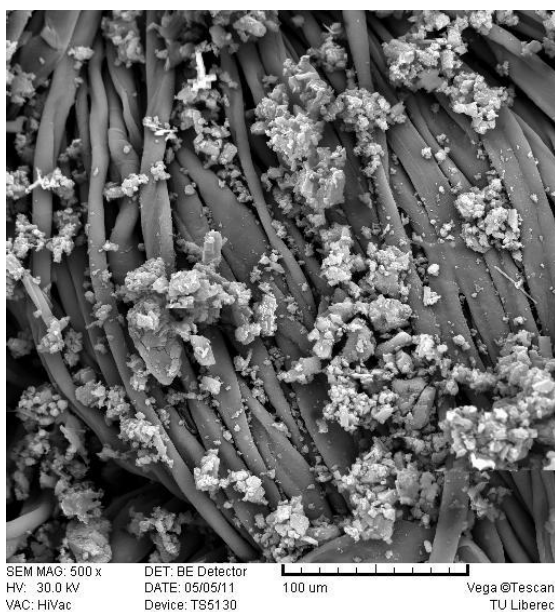


Obr. č. 36: *Suchý stěr prachu – papírový kapesník – poloprovozovna pracující s TiO₂ (zvětšení 500 x)*

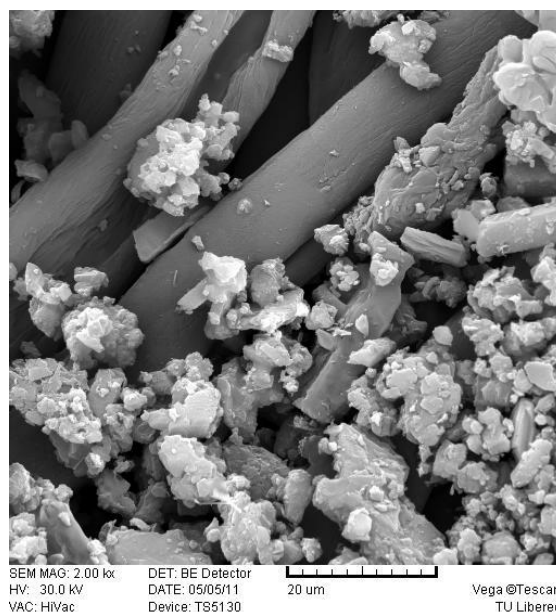


Obr. č. 37: *Suchý stěr prachu – papírový kapesník – poloprovozovna pracující s TiO₂ (zvětšení 2000 x)*

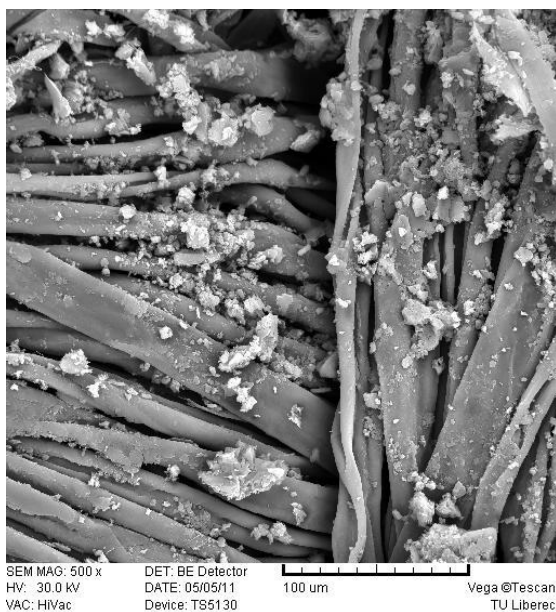
Následující obrázky zobrazují uchycení barviva na bavlněném plátně. Na obrázku suchého stěru barviva bavlněným plátnem (viz Obr. č. 38 a Obr. č. 39) je vidět, že se stírané barvivo dostává mezi jednotlivá vlákna textilního materiálu. Na obrázku mokrého stěru barviva (viz Obr. č. 40 a Obr. č. 41) lze pozorovat větší uchycení barviva na vláknech materiálu a zároveň i větší prostoupení do struktury materiálu – barvivo neodpadává z materiálu.



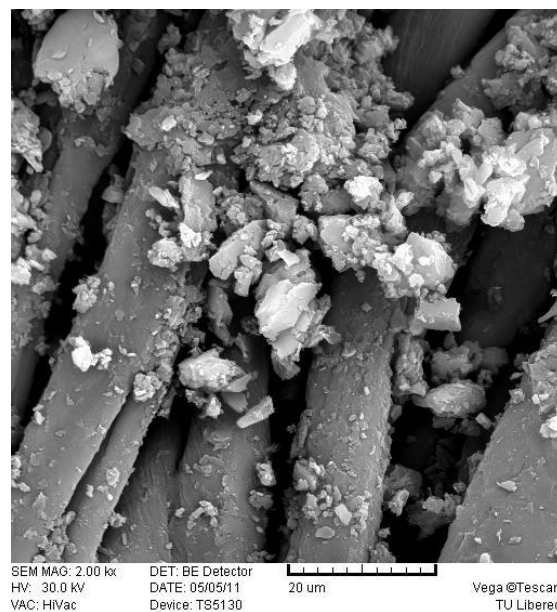
Obr. č. 38: *Suchý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 500 x)*



Obr. č. 39: *Suchý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 2000 x)*

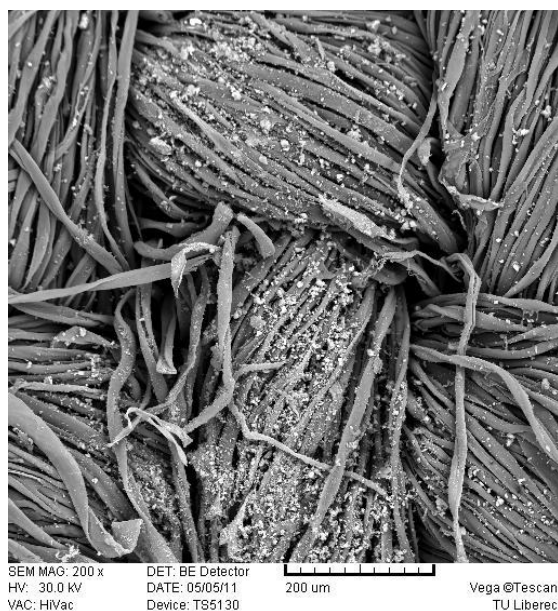


Obr. č. 40: *Mokrý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 500 x)*

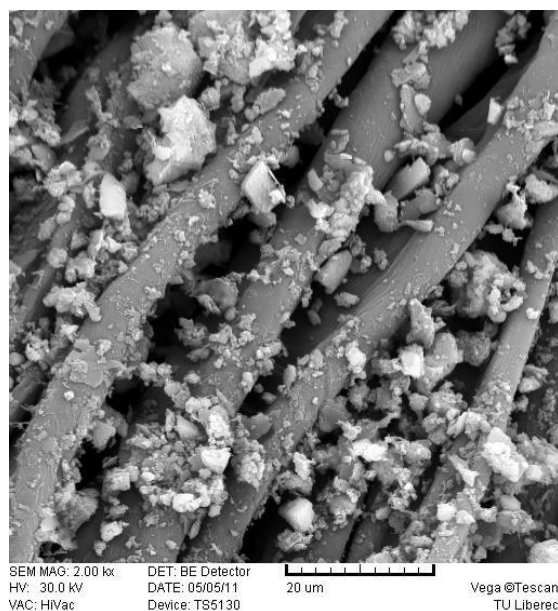


Obr. č. 41: *Mokrý stěr barviva – bavlněné plátno (zvětšení 2000 x)*

Obrázek mokrého stěru prachu v reálném prostředí, uskutečněného na bavlněné plátno (viz Obr. č. 42 a Obr. č. 43), dokládá velké ulpění částic prachu na vláknech materiálu a pronikání prachu do struktury materiálu.

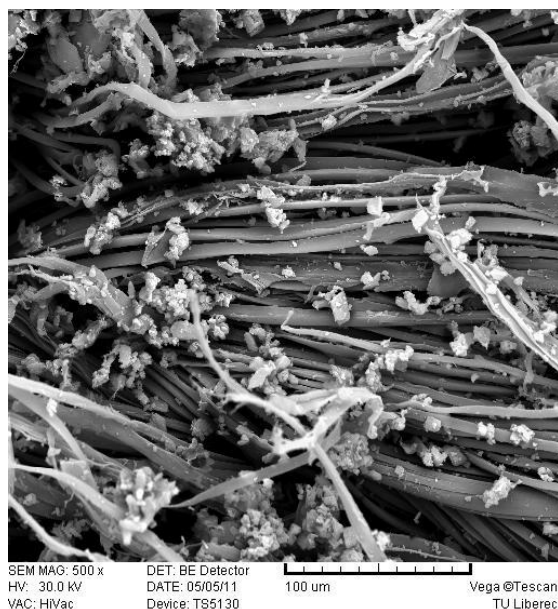


Obr. č. 42: ***Mokrý stěr prachu – bavlněné plátno – sklad chemikálií (zvětšení 200 x)***

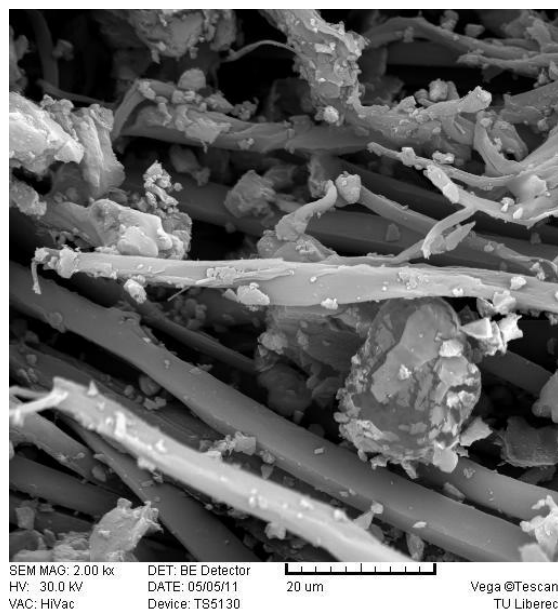


Obr. č. 43: ***Mokrý stěr prachu – bavlněné plátno – sklad chemikálií (zvětšení 2000 x)***

Na mokrých střezech PES-mikrovlákna je jak u suchého stěru barviva (viz Obr. č. 44 a Obr. č. 45), tak u mokrého stěru barviva (viz Obr. č. 46 a Obr. č. 47) patrné pronikání jednotlivých částic barviva hluboko do struktury materiálu. U mokrého stěru opět dochází ke shlukování částic barviva ve větší celky.



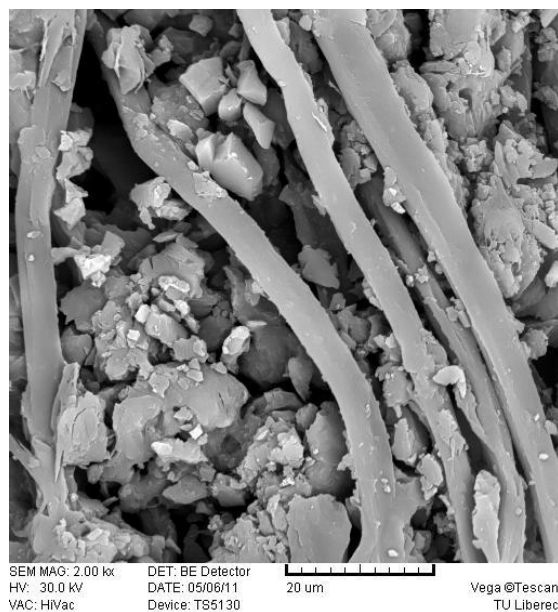
Obr. č. 44: *Suchý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 500 x)*



Obr. č. 45: *Suchý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 2000 x)*

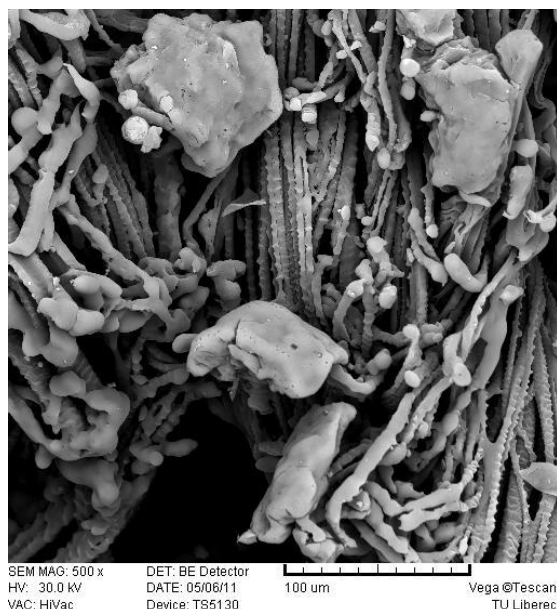


Obr. č. 46: *Mokrý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 500 x)*

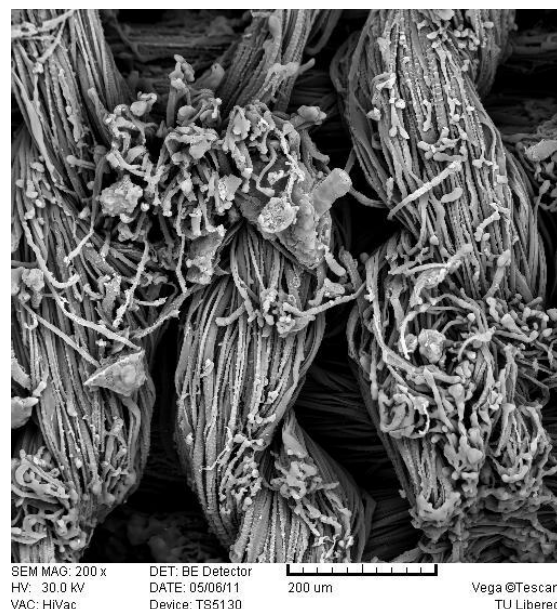


Obr. č. 47: *Mokrý stěr barviva – PES-mikrovlákno (zvětšení 2000 x)*

Na následujících obrázcích (viz Obr. č. 48 a Obr. č. 49) je ukázka roztavených (natavených) vláken PES-mikrovlákna v místě odpalu laseru.



Obr. č. 48: *PES-mikrovlákno v místě působení laseru po analýze metodou LIBS (zvětšení 500 x)*



Obr. č. 49: *PES-mikrovlákno v místě působení laseru po analýze metodou LIBS (zvětšení 200 x)*

6.12.4. Vyhodnocení SEM

Pomocí fotografií pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem lze konstatovat, že nejvhodnější metodou je mokrá metoda stěru prachu hranou. Jednotlivé prachové částice se pevně přichytí na samotná vlákna stíracího materiálu a jsou uchyceny hluboko ve struktuře použitých stíracích materiálů. Potvrdila se tak vhodnost těchto materiálů pro tvorbu stěrů a závěry z metody LIBS.

7 Závěr

Cílem práce bylo nalezení nejvhodnější metody stěru polutantů pro monitorování životního prostředí. Stěry bylo potřeba vytvořit tak, aby mohly být jednoduše a rychle analyzovány metodou LIBS na spektrometru LEA-S500. V první části experimentu bylo pro zjišťování vhodné metody stěru použito modelového polutantu. Konkrétně se jednalo o kovokomplexní barvivo obsahující těžký kov (chrom). Pomocí tohoto barviva byly vybírány vhodné metody a materiály, které by zachytily co největší množství polutantů a to tak, aby vytvořený stěr byl z hlediska obsahu těžkého kovu dobře analyzovatelný pomocí spektrometru LEA-S500. Jako nejvhodnější způsob stěru polutantů se jevil mokrý stěr hranou, provedený na bavlněné plátno a polyesterové mikrovlákně. Dále suchý stěr hranou na papírový kapesník. Tyto dvě metody se jevily jako nejvhodnější z hlediska největší efektivity sběru polutantů.

Další část experimentu se zabývala analýzou titanu ve stěru prachu z reálného prostředí pomocí stěru hranou bavlněným plátnem a papírovým kapesníkem. Vytvořené stěry byly analyzovány metodou LIBS na přístroji LEA-S500, kde byla zjišťována intenzita (koncentrace) titanu v místech, na kterých byly stěry utvořeny. Byla zjištěna intenzita titanu na katedře textilní chemie a porovnána se stěry z poloprovozní laboratoře pracující s oxidem titaničitým. Stěry byly provedeny, kvůli možnosti srovnání, papírovým kapesníkem a bavlněným plátnem. Hodnoty získané metodou LIBS i metodou SEM potvrdily předchozí závěr: nejvhodnější metodou stěru je mokrý stěr hranou bavlněným plátnem a to díky nejvyšším dosaženým intenzitám titanu. Výhodou stěru pomocí kapesníku jsou ale jeho vysoká dostupnost a čistota materiálu.

Metoda tvorby stěru hranou a následné analýzy prvkového složení polutantů v utvořeném stěru by mohla najít v budoucnu uplatnění pro analýzu většího rozmezí počtu prvků. Může se jednat především o škodlivé prvky (těžké kovy, radioaktivní prvky, atd.), které se vyskytují na místech, kde mohou mít záporný vliv na zdraví člověka a ostatních organismů, případně i prvky které ovlivňují správné fungování různých přístrojů a strojů.

8 Seznam použité literatury

- [1] W. MIZIOLEK, Andrzej; PALLESCHI, Vincenzo; SCHECHTER, Israel. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. (New York: Cambridge University Press, 2006) ISBN 0521852749.
- [2] BC. KOSÍK, Martin; DOC. ING. KAISER, PH.D, Josef. *Synchronizace dvou laserových pulzů v aparatuře LIBS a LIFS* [online]. Brno, Česká republika. 5. – 6. června 2007 [cit. 2011-04-13].
URL: <<http://dl.uk.fme.vutbr.cz/>>.
- [3] URL: <<http://www.answers.com/topic/laser-induced-breakdown-spectroscopy>>.
- [4] PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L.; GONZAGA, F.B.: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Brazil: Review, 2007. CP 6154 13084-971.
- [5] Pouzar M., Průšová M., Prokopčáková P., Černohorský T., Wiener J., Krejčová A., LIBS analysis of chromium in samples of dyed wool fabric, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 685-688 (2009).
- [6] ANDOR TECHNOLOGY. Laser – Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), [online]. 2009 [cit. 2011-04-10].
URL: <<http://www.andor.com/learn/applications/?docID=65>>.
- [7] RUSSO, R.E.; MAO, X.; LIU, X.; GONZALEZ, J.; MAO, S.S. *Laser ablativ in analytical chemistry – a review*. *Talanta* 57, 425, 2002.
- [8] SOLAR TII. *Laser elemental analyzer Lea – S500*. Minsk: User`s manual. PART1, 2006.
- [9] ŠULC, Jan. *Lasery a jejich aplikace* [online]. [cit. 2011-04-13].
URL: <<http://www.plslaser.cz/pdf/lasery.pdf>>.
- [10] RNDr. KUSALA, Jaroslav. *Lasery kolem nás*. 2004. [online]. [cit. 2011-04-13].
URL: <<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/laser/laser.htm>>.
- [11] HEY, Tony; WALTERS, Patrick. *Nový kvantový vesmír*. Argo/dokořán, 2005. 430 s. ISBN 80-7203-699-8.
- [12] WIKIPEDIE. *Otevřená encyklopedie: Laser* [online]. [cit. 2011-04-13].
URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Laser>>.

- [13] LINDE. *Laser* [online]. [cit. 2011-04-13].
URL:<http://www.lindegas.cz/international/web/lg/cz/like35lgcz.nsf/docbyalias/ind_mv_laser3>.
- [14] URL: < http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?d_document=26271> [online]. [cit. 2011-04-13].
- [15] WIKIPEDIE. *Otevřená encyklopedie: Nd:YAG_laser* [online]. [cit. 2011-04-12].
URL:< http://en.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG_laser>.
- [16] SECOPTA GmbH, Laser based sensor systems. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. [online] [cit. 2011-04-12]. URL:< www.secopta.de>
- [17] LAO – průmyslové systémy. *Detektory obrazu* [online]. [cit. 2011-02-14].
URL: <<http://www.lao.cz/vedecke-aplikace/detektory/>>.
- [18] SOLAR TII. *Analytical instruments: Laser Elemental Analyzer model LEA-S500* [online]. [cit. 2011-02-14].
URL: < http://www.solartii.com-article_lea-s500>.
- [19] David A. CREMERS & Leon J. RADZIEMSKI. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. London: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0470092998.
- [20] Mgr. DARIUS, N. *Prach* [online]. [cit. 2011-02-14].
URL: <<http://www.darius.cz/ekolog/prach.html>>.
- [21] VOJTEŠEK M., MIKUŠKA P., VECERA Z.. *Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší*, Chemické listy 103, 2009.
- [22] ČHMÚ. *Imise těžkých kovů obsažených v prašném aerosolu* [online]. [cit. 2011-02-14].
URL:<http://old.chmi.cz/uoco/isko/groc/gr98cz/kap_0236/kap_0236.htm>.
- [23] ULBRICHOVÁ, Iva, Ing. Ph.D. *Těžké kovy* [online]. [cit. 2011-04-12].
URL:<http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovyvod.htm>.
- [24] WIKIPEDIE. *Otevřená encyklopedie: Chrom* [online]. [cit. 2011-04-12].
URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Chrom>>.
- [25] ŠTENGL, Václav. *Kouzelný oxid titaničitý: Jak se zbavit toxických látek* [online]. [cit. 2011-04-15].
URL:<<http://www.vesmir.cz>>.

- [26] WIKIPEDIE. *Otevřená encyklopedie: Titan_%28prvek%29*. [online]. [cit. 2011-04-12].
URL: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_%28prvek%29>.
- [27] Ing. MACHAŇOVÁ, Dagmar. Učební text: *Předúprava textilií I*. Liberec, 2008.
- [28] Prof. RNDr. JIRSÁK, Oldřich CSc.; Ing. KALINOVÁ, Klára Ph.D.. Učební text: *Netkané textilie*. Liberec.
- [29] Prof. Ing. MILITKÝ, Jiří CSc., Učební text: *Textilní vlákna*. Liberec, 2005.
- [30] POKORNÝ, Daniel. *Chemie teorie – oxidy* [online]. [cit. 2011-04-15].
URL:<<http://www.szsamsteplice.cz/cms/upload/sablony/chemie9/Chemieteorie,P19z36,Oxidy2-vlastnosti-pouziti.pdf>>.
- [31] Ing. KOVAČIČ, Vladimír; Prof. Ing. MILITKÝ, Jiří Csc.; Ing. RUBNEROVÁ, Jitka. *Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním* [online]. [cit. 2011-05-2].
URL:<<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>>.
- [32] TESCAN. *Technický popis a návod k obsluze. Rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130*. Brno.